

А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, С. А. ВОРОБЬЕВА

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из перспективных направлений синтетической органической химии является синтез в гетерофазных, в частности, двухфазных системах (межфазный катализ, межфазная поликонденсация), заключающийся во взаимодействии реагентов, растворенных в несмешивающихся, как правило, водно-органических средах. При этом использование в синтезе эффектов, связанных с наличием границы раздела фаз, и преимуществ, вытекающих из пространственной разобщенности реагентов и продуктов реакции, позволило создать новые технологии промышленного органического синтеза [1–3]. Не анализируя возможности данного метода, отметим, что основной областью его применения до недавнего времени являлась органическая химия.

В отличие от традиционно используемых в препаративной неорганической химии гомогенных, как правило, водных сред, при проведении реакции химического осаждения в двухфазных системах она может проходить в различных фазах: водной, органической, на границе раздела фаз со стороны водной или органической фазы, а также при переходе активной частицы с одной стороны поверхности раздела фаз на другую. Условия протекания реакции в каждой из указанных фаз существенно различны. Эти различия проявляются в различной концентрации реагентов, различных условиях диффузии, различном взаимном расположении молекул, различной степени сольватации – в апротонных растворителях взаимодействующие ионы не сольватированы и, как следствие, обладают высокой реакционной способностью. Различные условия образования и роста зародышей кристаллов осаждаемых веществ в каждой из упомянутых выше фаз являются предпосылкой получения неорганических веществ со свойствами, отличными от свойств неорганических веществ, осаждаемых из гомогенных растворов.

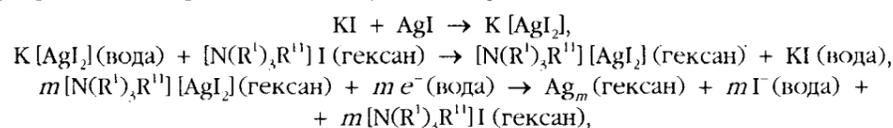
Одной из первых работ в области межфазного неорганического синтеза является работа Н. В. Деменева [4], который получал пленки золота, сульфидов меди и висмута на границе раздела фаз двухфазной системы вода–бензол. В 1987–1989 гг. сотрудниками Ленинградского государственного университета методом межфазной поликонденсации в системе вода–неполярный растворитель были получены труднорастворимые неорганические соединения: силикаты, алюминаты, алюмосиликаты [5–8]. Синтезированные соединения, как показали проведенные исследования, характеризуются рядом особенностей: высокой дисперсностью, малой оводненностью, или гидрофобностью поверхности, а также определенной степенью кристалличности, которая для большинства соединений не может быть дос-

тигнута в условиях низкотемпературного осаждения в гомогенной среде. В последнее десятилетие появился ряд работ [9–26], авторы которых решают проблему получения органоэтей металлов, используя метод замены растворителя и проводя синтез в двухфазных системах.

В самом общем виде суть межфазного синтеза состоит во взаимодействии реагентов, растворенных в различных фазах двухфазной системы. При этом, в отличие от синтеза в микроэмульсиях, в межфазном синтезе не допускается перемешивания фаз и реакция начинается, очевидно, на границе их раздела. В результате продукт реакции локализуется в одной из несмешивающихся фаз или на межфазной границе.

В последнее время сотрудниками лаборатории химии конденсированных сред НИИ физико-химических проблем в результате межфазного восстановления в системе неполярный растворитель–вода впервые получены коллоидные растворы Au, Ag, Pd, Ag–Pd в одну стадию и без введения в их состав специальных стабилизирующих добавок тиолов и аминов, которые традиционно используются для стабилизации органоэтей благородных металлов, получаемых двухфазным синтезом [10–15]. Благородные металлы (Au, Ag, Pd, Ag–Pd) получали в результате окислительно-восстановительного взаимодействия борогидрида натрия и комплексных соединений соответствующих металлов с четвертичным аммониевым соединением, растворенных соответственно в водной и органической фазах двухфазной системы декан–вода (гексан–вода) [27–35]. В качестве четвертичного аммониевого соединения использовали N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийиодид, впервые синтезированный на кафедре аналитической химии Белгосуниверситета. В отличие от известных и использовавшихся авторами [13–15, 18] четвертичных аммониевых соединений N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийиодид растворяется (как в виде индивидуального соединения, так и в виде комплексных соединений с металлами) в неполярных растворителях, в частности гексане, октане, декане, что и было использовано для перевода золота, серебра, палладия в органическую фазу.

В общем виде схему реакций, протекающих при межфазном восстановлении серебра, можно представить следующим образом:



где $\text{R}^1 \equiv \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{R}^{11} \equiv (\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$.

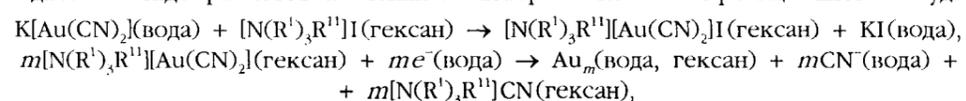
В результате в органической фазе (гексане) образуется коллоидный раствор серебра красно-коричневого цвета. По мере старения (спустя 3–4 ч) окраска раствора переходит в коричневую, затем желтую, на дне сосуда появляется серый осадок металлического серебра. Полное обесцвечивание раствора, сопровождающееся выпадением осадка металлического серебра, наблюдается через 7 дней. В соответствии с данными рентгенофазового анализа дисперсная фаза свежеприготовленного коллоидного раствора образована кристаллическими частицами металлического серебра, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) которых

составляет 30–50 нм. При этом, как показали электронно-микроскопические наблюдения, серебро кристаллизуется в органической фазе в виде сферических и близких к сферическим частиц. Размер частиц серебра в области максимума кривых распределения по размерам для дисперсной фазы свежеприготовленного и хранившегося в течение 3 ч коллоидных растворов составляет 26 нм ($\sigma = 0,67$), что соответствует размерам ОКР. Для осадков серебра, выделившихся из коллоидного раствора спустя 3 ч и 7 дней, максимумы кривых распределения отвечают значениям 45 нм ($\sigma = 0,58$) и 58 нм ($\sigma = 0,30$) соответственно. Наблюдаемое в процессе хранения коллоидных растворов серебра увеличение размера частиц и однородности распределения их по размерам является, очевидно, результатом седиментационного фракционирования и срастания частиц дисперсной фазы.

Анализ эволюции оптических спектров показал, что в процессе межфазного получения и старения коллоидных растворов серебра наблюдается смещение полосы поглощения оптического спектра в коротковолновую область. Так, оптические спектры свежеприготовленного коллоидного раствора серебра в декане, полученного межфазным синтезом, характеризуются широкой полосой поглощения в области 370–700 нм с максимумом при 460–480 нм. По мере старения образцов в течение суток наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения, ее сужение и смещение максимума в область меньших длин волн (до 420 нм). В дальнейшем положение максимума полосы поглощения сохраняется постоянным ($\lambda = 420$ нм) при постепенном уменьшении его интенсивности. В соответствии с литературными данными смещение λ_{\max} в сторону меньших длин волн может быть обусловлено уменьшением размера частиц, вызванным, например, образованием кластеров (агрегатов) частиц на первых стадиях реакции с последующим их распадом, изменением оптических характеристик среды [36], адсорбцией молекул ПАВ на поверхности частиц [19], уменьшением эффективного заряда на восстанавливаемых коллоидных частицах [37]. Согласно электронно-микроскопическим наблюдениям в процессе межфазного восстановления происходит постепенное увеличение размера частиц дисперсной фазы коллоидного раствора, поэтому смещение максимума полосы поглощения полученных межфазным восстановлением коллоидных растворов серебра в коротковолновую область нельзя объяснить уменьшением размера частиц в процессе синтеза, как, например, в работе [38], где размер частиц золота последовательно уменьшался в процессе восстановления цитрат-ионами, что сопровождалось «красным» сдвигом полосы оптического поглощения. Теоретический расчет оптических спектров, проведенный сотрудниками Института атомной и молекулярной физики НАН Беларуси на основании теории Ми [36] с учетом специально измеренных показателей преломления ЧАС, растворов ЧАС и N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийдйодоаргентата (I) в гексане, показал, что величины экспериментально наблюдаемого и теоретически рассчитанного смещения оптического спектра существенно различаются, что не позволяет объяснить наблюдаемый «красный» сдвиг полосы поглощения исключительно изменением оптических характеристик среды. Другие возможные причины смещения полосы поглощения оптических спектров коллоидных растворов серебра в процессе получения и хранения в коротковолновую область, а именно адсорбция молекул ПАВ на поверхности

частиц, уменьшение эффективного заряда на восстанавливаемых коллоидных частицах, образование кластеров (агрегатов) частиц на начальных стадиях реакции с последующим их распадом, нуждаются в дополнительном экспериментальном обосновании.

В отличие от коллоидного серебра, золото, образующееся в результате межфазного восстановления, локализуется одновременно в обеих фазах двухфазной системы: в органической – в виде коллоидного раствора малинового цвета, в водной – в виде фиолетовой пленки на поверхности стенок реакционного сосуда.



где $\text{R}^1 \equiv \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{R}^{11} \equiv (\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$.

Анализ микрофотографий и гистограмм частиц дисперсной фазы свежеприготовленного коллоидного раствора золота в гексане свидетельствует о том, что в результате межфазного синтеза золото кристаллизуется в среде гексана в виде сферических частиц. При этом d_{max} частиц золота составляет 2,6 нм ($\sigma = 0,47$).

Оптические спектры коллоидных растворов золота, отбираемых из реакционного сосуда на различных стадиях синтеза, характеризуются адсорбционным максимумом при 514 нм, положение которого сохраняется неизменным в течение всего времени наблюдений (~11 ч). Изменяется лишь интенсивность полосы поглощения, которая монотонно возрастает со временем. При старении интенсивность адсорбционного максимума уменьшается, что является следствием уменьшения содержания золота в органической фазе. Длинноволновая часть спектра остается при этом неизменной. Указанный процесс сопровождается визуально наблюдаемым нарушением седиментационной устойчивости коллоидного раствора и выпадением осадка.

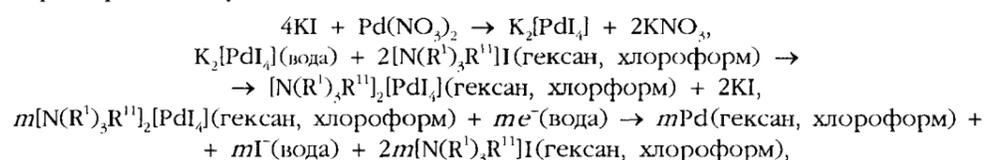
В рентгенофотоэлектронном спектре осадка, выделяющегося из коллоидного раствора золота в гексане при старении, наряду с дублетом, характеризующим золото в нулевой степени окисления ($\text{Au } f_{7/2}$ (83,7 эВ) и $\text{Au } f_{5/2}$ (87,4 эВ)), наблюдаются пики, соответствующие энергиям связи 84,7 и 88,8 эВ. Химический сдвиг в сторону больших значений энергии обусловлен, очевидно, присутствием в образце золота в окисленном состоянии [10, 39, 40]. Кроме того, в спектре наблюдается пик N1s при 399,0 эВ. Полученные результаты позволяют предположить, что в осадке, выделенном из коллоидного раствора, наряду с металлическим золотом, содержится комплекс $[\text{Au(CN)}_2]\text{N(R}^1\text{)}_3\text{R}^{11}$, использовавшийся в синтезе в качестве реагента и не полностью вступивший в реакцию.

Осадок, выделяющийся при старении коллоидного раствора золота в гексане, согласно электронно-микроскопическим наблюдениям, образован сферическими частицами с диаметром в максимуме кривой распределения, равным 2,5 нм ($\sigma = 0,61$). Частицы золота образуют не имеющие плотной упаковки скопления, среднее значение фрактальной размерности которых составляет 1,8, что соответствует механизму агрегации кластер-частица при броуновском движении [26].

Пленка, осаждающаяся на стенках реакционного сосуда в водной фазе, согласно данным рентгенофазового анализа образована кристаллическими частицами металлического золота. Данные рентгенофотоэлектронного анализа подтвержда-

ют образование золота в нулевой степени окисления: в спектре наблюдается дублет Au $f_{7/2}$ (83,7 эВ) и Au $f_{5/2}$ (87,4 эВ), характерный для металлического золота Au⁰ [24]. Согласно электронно-микроскопическим наблюдениям, пленка золота, осаждающаяся на стекле в водной фазе, образована сферическими частицами, объединенными в более крупные агрегаты. Максимум кривой распределения частиц по размерам соответствует 8,2 нм ($\sigma = 0,57$).

Коллоидные растворы палладия получали межфазным восстановлением комплексной соли N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийтетраiodопалладата (II) борогидридом натрия.



где $\text{R}^1 \equiv \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{R}^{11} \equiv (\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})$.

В результате межфазного восстановления в органической фазе формируется коллоидный раствор палладия черного цвета. Дисперсная фаза полученного коллоидного раствора, как следует из результатов электронно-микроскопических исследований, сформирована из сферических частиц палладия диаметром 0,8–2,8 нм ($d_{\text{max}} = 1,4$ нм, $\sigma = 0,29$), которые образуют объемные скопления, не имеющие определенной формы и размера.

Оптические спектры коллоидных растворов палладия характеризуются бесструктурным поглощением в видимой области спектра. По мере хранения интенсивность поглощения света коллоидными растворами уменьшается, что связано с уменьшением концентрации палладия в коллоидных растворах в результате их разрушения и выпадения осадка рентгеноаморфного палладия.

При межфазном совместном восстановлении серебра и палладия в качестве исходных реагентов использовали комплексные иодиды металлов, которые эффективно экстрагируются из водной фазы в органическую четвертичными аммониевыми соединениями с образованием комплексных соединений – N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийдйодоаргентата (I) и соли N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийтетраiodопалладата (II). В результате образуется коллоидный раствор черного цвета в органической фазе и пленка на границе раздела фаз.

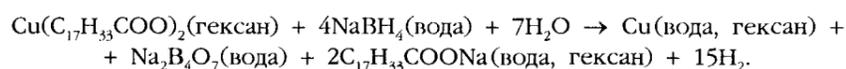
Согласно электронно-микроскопическим исследованиям пленка, образующаяся на границе раздела фаз, состоит из сферических, не агрегированных частиц диаметром 1,5–4,6 нм ($d_{\text{max}} = 2,2$ нм, $\sigma = 0,17$). Рентгенофотозлектронные спектры анализируемой пленки характеризуются наличием пиков при энергиях связи 374,0, 368,2, 341,0 и 335,7 эВ, соответствующих Ag и Pd в нулевых степенях окисления. При этом соотношение серебра и палладия в пленке, выделяющейся на границе раздела фаз в результате межфазного восстановления, составляет 1,8:1,0 (64 % Ag и 36 % Pd). Отсутствие смещения электронной плотности металлов и, как следствие, дополнительных пиков в рентгенофотозлектронном спектре свидетельствует об отсутствии на поверхности металлических частиц соединений металлов в окисленном состоянии.

В оптических спектрах серебро-палладиевых коллоидных растворов, время получения которых не превышало 30 мин, наблюдается плечо в области 400–450 нм, соответствующее металлическому серебру. Оптические спектры серебро-палладиевых коллоидных растворов, полученных на более поздних стадиях межфазного восстановления, аналогичны оптическим спектрам коллоидных растворов индивидуального палладия и характеризуются бесструктурным поглощением в видимой области спектра с монотонным увеличением поглощения в коротковолновой его области. На кривых поглощения не наблюдается максимума, характерного для коллоидного серебра, что может быть обусловлено его маскированием вследствие большей по сравнению с Ag оптической плотностью коллоидного раствора палладия или образованием в результате межфазного восстановления на поверхности серебряных частиц оболочки, состоящей из частиц палладия. Оптический спектр частиц серебра и палладия, полученных на границе раздела фаз в процессе межфазного восстановления металлов и нанесенных в виде пленки на стекло, идентичен оптическому спектру коллоидного раствора.

При хранении коллоидных серебро-палладиевых растворов спустя 3 ч наблюдается нарушение седиментационной устойчивости и выпадение осадка, образованного согласно данным рентгенофазового анализа и электронно-микроскопическим наблюдениям, сферическими частицами рентгеноаморфного палладия диаметром 1,5–3,5 нм ($d_{\max} = 2,1$ нм, $\sigma = 0,15$).

Факт одновременного образования пленок благородных металлов на границе раздела фаз и дискретных частиц в одной из фаз двухфазной системы указывает на возможность существенно различного распределения полярных молекул восстанавливаемых комплексных соединений – в виде сплошного и в виде дискретного слоя полярных молекул на границе раздела фаз. При малом содержании комплекса в фазе неполярного растворителя олеофильные мицеллы этого комплекса, попадая на границу раздела фаз, под действием сил поверхностного натяжения раскрываются так, что гидрофильная часть мицеллы оказывается в воде, т. е. мицеллы трансформируются в лиофильно-лиофобные образования, которые можно назвать полумицеллами. При достаточно большой их концентрации образуется сплошной слой, благоприятствующий формированию пленки новой фазы, а при малой – создаваемые ими микронеоднородности в поверхности раздела фаз приводят к соответствующим отклонениям в поверхностном натяжении, а следовательно, и к геометрическим микронеровностям поверхности раздела. Масштаб этих микронеровностей может определять размеры частиц твердой фазы, формирующейся в ходе реакции. Сформировавшаяся твердая частица изменяет баланс сил на границе раздела, в результате чего она переходит в фазу неполярного или полярного растворителя в зависимости от того, энергия какого взаимодействия с частицей будет больше – двойного электрического слоя в воде или адсорбционного слоя в углеводороде. Рассмотренная схема может служить рабочей гипотезой при анализе факторов, влияющих на размер частиц металлов, получаемых межфазным синтезом.

В отличие от благородных металлов, медь получали межфазным восстановлением борогидридом натрия олеата меди, растворенного в гексане [41]:



Продуктом межфазного восстановления олеата меди в двухфазной системе вода–гексан является смесь меди металлической и оксида меди (I), размер областей когерентного рассеяния которых составляет 5–15 нм. В зависимости от условий реакции (концентрация и соотношение реагентов, pH среды, объем водной фазы) продукты реакции образуются в виде коллоидных растворов в водной фазе, осадков на границе раздела фаз или в органической фазе. При этом изменение состояния (осадок, коллоидный раствор) и области локализации (гексан, вода, спирт) продуктов межфазного взаимодействия олеата меди и борогидрида натрия возможно за счет изменения состава двухфазной системы и концентрации взаимодействующих реагентов. Так, при прочих равных условиях в водно-органической системе гексан–вода продукты реакции образуются в виде коллоидных растворов в воде или осадка в гексане. В двухфазной системе, образованной двумя несмешивающимися органическими растворами (гексане и этаноле), продукты реакции локализуются в фазе полярного растворителя – этаноле. Сложность процессов, протекающих при межфазном восстановлении, и зависимость их от многих факторов не позволили определить пороговые концентрации реагентов, при изменении которых продукты межфазного взаимодействия локализуются в одной из фаз двухфазной системы или на границе раздела фаз. Однако в изученном интервале концентраций, как показали проведенные исследования, чем ниже концентрация олеата меди и борогидрида натрия, тем вероятнее получение продуктов реакции в виде коллоидного раствора, что обусловлено, очевидно, низкой концентрацией частиц дисперсной фазы и отсутствием, как следствие, эффективного межчастичного взаимодействия, приводящего к образованию осадка. Фактором, способствующим уменьшению размера частиц Cu и Cu₂O, образующихся в процессе межфазного восстановления олеата меди, является pH среды. Можно предположить, что уменьшение размера частиц меди и оксида меди (I) обусловлено увеличением скорости реакции межфазного восстановления вследствие ускорения разложения борогидрида натрия при снижении pH среды [45].

Оптические спектры коллоидных растворов, полученных в результате межфазного восстановления олеата меди, характеризуются широкой полосой поглощения в видимой области спектра, наличием максимума кривой поглощения при 560–590 нм и достаточно сильным поглощением при 800 нм. Наблюдаемые в оптических спектрах коллоидных растворов меди максимум при 560–590 нм и поглощение в области 800 нм, согласуются с данными, опубликованными авторами работ [42–44], которые, используя различные методы исследования, показали, что спектры с указанными параметрами характерны для коллоидных растворов, дисперсная фаза которых образована частицами металлической меди в оболочке оксида меди (I).

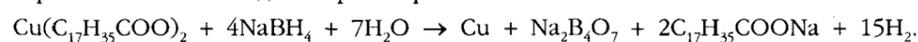
При старении малоконцентрированных водных коллоидных растворов меди выделения осадка меди и оксида меди (I) не происходит. Наблюдается лишь их обесцвечивание, сопровождающееся выпадением на дно реакционного сосуда светло-голубого осадка. При этом в спектре поглощения максимум при 590 нм, характерный для металлической меди, исчезает. После добавления к обесцвечив-

шейся системе свежеприготовленного раствора борогидрида натрия окраска восстанавливается до черной или темно-коричневой. В спектрах растворов вновь появляется пик при 560–590 нм и наблюдается значительное поглощение в области 800 нм. Явление обратимого изменения окраски водных коллоидных растворов меди, полученных межфазным синтезом, аналогичное наблюдаемому нами, было описано в [37] при изучении коллоидных растворов серебра, полученных восстановлением нитрата серебра борогидридом натрия в присутствии катионных и анионных поверхностно-активных веществ.

Голубой осадок, выделяющийся из водного коллоидного раствора в процессе старения, как показали результаты его анализа методами жидкостной хроматографии и ПМР-спектроскопии, представляет собой стеарат меди. Очевидно, в изучаемой системе происходит низкотемпературное гидрирование двойной связи олеата-иона, катализируемое металлической медью, выделяющейся в результате межфазного взаимодействия олеата меди и борогидрида натрия с образованием стеарата натрия по реакции $C_{17}H_{33}COONa \xrightarrow{H_2} C_{17}H_{35}COONa$. Образовавшийся стеарат натрия взаимодействует с металлической медью с образованием соответствующего стеарата меди:



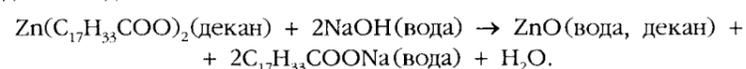
При добавлении свежеприготовленного раствора борогидрида натрия происходит восстановление образовавшегося и выпавшего в виде осадка стеарата меди с образованием коллоидного раствора:



В данном эксперименте наиболее интересным и нуждающимся в дополнительном исследовании является вопрос, касающийся низкотемпературного гидрирования двойной связи олеиновой кислоты, т. к. известно, что гидрирование олефинов имеет место при комнатной температуре только в присутствии благородных металлов, в частности платины. Гидрирование олефиновых группировок переходными металлами, например никелем Ренея, происходит при повышенных температурах.

Аналогично металлической меди, изменение состояния, области локализации, фазового и дисперсного состава оксидов, гидроксидов и солей, получаемых межфазным синтезом, определяется составом двухфазной системы и концентрацией взаимодействующих реагентов [46–48].

Оксид цинка получали обменным взаимодействием олеата цинка и гидроксида натрия, растворенных соответственно в органической и водной фазах двухфазной системы декан–вода:

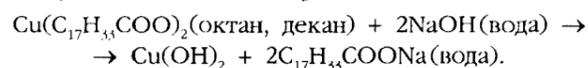


Изменение условий осаждения (температура, соотношение реагентов) и состава двухфазной системы (декан–вода, декан–этанол) позволило получить образцы оксида цинка, существенно различающиеся между собой и отличающиеся от ZnO, осажденного из водных растворов, как по размеру и форме, так и по состоянию (области локализации). В системе декан–вода в зависимости от условий реакции (температура, соотношение реагентов) оксид цинка осаждается в виде осадка,

сформированного игольчатыми частицами длиной 200–600 нм и толщиной 90–150 нм при избытке гидроксида натрия, в то время как при стехиометрическом соотношении реагентов оксид цинка образуется в фазе декана в виде золя, состоящего из частиц размером 100–230 нм с признаками огранки. Сравнение формы и размера областей когерентного рассеяния частиц оксида цинка, полученных в системе декан–вода при различных условиях, свидетельствует о том, что при стехиометрическом соотношении реагентов и прочих равных условиях скорость процесса существенно ниже, что приводит к образованию более крупных первичных частиц, в ряде случаев ограненных. При одинаковых условиях синтеза (температура, концентрации, соотношение реагентов) в различных системах (декан–вода, декан–этанол, водные растворы) образуются осадки, различающиеся по составу (неидентифицированный осадок в системе декан–вода и ZnO в системе декан–этанол и водных растворах) и форме. Оксид цинка, полученный в результате межфазного взаимодействия, образован сферическими частицами диаметром 90–170 нм, в то время как при осаждении из водных растворов оксид цинка осаждается в виде крупных частиц, образованных сросшимися игольчатыми частицами длиной 270–460 нм и толщиной 50–100 нм.

В результате межфазного взаимодействия олеата меди и гидроксида натрия при комнатной и повышенных температурах образуются коллоидные растворы CuO и различные порошки (CuO, Cu(OH)₂, сферические или игольчатые), состав и морфология которых в значительной степени определяются фазой, в которой они формируются, и условиями реакции.

При комнатной температуре в результате взаимодействия олеата меди и гидроксида натрия, растворенных соответственно в октане (декане) и воде, в водной фазе образуется голубой осадок Cu(OH)₂.



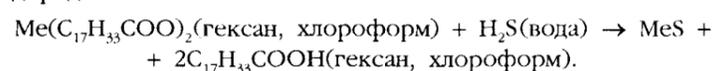
В отличие от гидроксида меди (II), осаждающегося из водных растворов в виде плохо закристаллизованных сферических частиц, Cu(OH)₂ в водной фазе двухфазной системы октан–вода формируется в виде игольчатых частиц, что свойственно хорошо закристаллизованным структурам. При замене в системе октан–вода воды на этанол оксид меди (II) образуется в фазе этанола при комнатной температуре и в течение 2 ч, т. е. в условиях существенно более мягких по сравнению с теми, которые используются при получении CuO старением Cu(OH)₂, осажденного из водных растворов.

При повышении температуры синтеза до 95 °С в результате межфазного взаимодействия олеата меди и гидроксида натрия в органической фазе образуется коллоидный раствор коричневого цвета [47, 48]. В соответствии с результатами рентгенофазового анализа дисперсная фаза полученного коллоидного раствора образована кристаллическими частицами CuO, размер областей когерентного рассеяния которых составляет 3,2 нм. Присутствие в ИК Фурье-спектре частиц дисперсной фазы, выделенных из коллоидного раствора, полос поглощения карбоксилат-иона (1560, 1409, 1313, 1273 см⁻¹) свидетельствуют о том, что наряду с оксидом меди она содержит олеат меди – исходный реагент для получения оксида

межфазным синтезом. При этом мольное соотношение CuO: олеат меди, рассчитанное на основании данных количественной ИК спектроскопии и фотоколориметрического анализа, составляет 5,4:1,0. Согласно данным электронно-микроскопическим наблюдениям, в отличие от оксида меди, осаждающегося из водных растворов в виде игольчатых частиц, оксид меди, получаемый межфазным синтезом, кристаллизуется в виде сферических частиц в оболочке олеата меди, который обеспечивает седиментационную устойчивость коллоидных растворов. Полученный образец оксида меди характеризуется узким распределением частиц по размерам с максимумом в области 6,0 нм ($\sigma = 0,195$). Необходимо при этом отметить, что распределение частиц CuO по размерам характеризуется малой дисперсией ($\sigma^2 = 0,038$).

Сульфиды меди, цинка, кадмия получали обменным взаимодействием соответствующих олеатов, растворенных в гексане или хлороформе, и водными растворами сульфида натрия:

$\text{Me}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2(\text{гексан, хлороформ}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{вода}) \rightarrow \text{MeS} + 2\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}(\text{вода})$
или сероводорода



При использовании в качестве осадителя Na_2S вне зависимости от условий осаждения (соотношение и условия подачи реагентов, температура, состав органической фазы) сульфид меди образуется в водной фазе в виде коллоидного раствора темно-коричневого цвета. При этом на начальной стадии в водной фазе образуется осадок, который спустя 40–50 мин после начала синтеза «растворяется» с образованием коллоидного раствора. Дисперсная фаза коллоидного раствора образована рентгеноаморфными сферическими частицами диаметром 5–25 нм, образующими агрегаты размером до 300 нм. При осаждении водным раствором H_2S сульфид меди осаждается в обеих фазах двухфазной системы гексан–вода, область преимущественной локализации определяется соотношением реагентов. При стехиометрическом соотношении сульфид меди (II) осаждается в основном в водной фазе в виде рентгеноаморфного осадка, образованного сферическими частицами диаметром 25–300 нм. При двукратном избытке H_2S в органической фазе образуется осадок сульфида меди (II), в водной – коллоидный раствор. При последующем увеличении избытка H_2S наблюдается образование коллоидного раствора CuS в водной фазе.

В связи с низкой растворимостью олеата цинка в гексане межфазный синтез сульфида цинка проводили в системе хлороформ–вода. В результате при сверхстехиометрическом избытке сульфида натрия сульфид цинка осаждается на границе раздела фаз в виде объемного белого осадка, образованного частицами ZnS, размер областей когерентного рассеяния которых составляет 4–5 нм. При стехиометрическом соотношении реагентов наряду с осаждением ZnS на границе раздела фаз наблюдается образование седиментационно-устойчивой суспензии сульфида цинка в органической фазе двухфазной системы.

При межфазном осаждении CdS сульфидом натрия наблюдается одновременное образование коллоидных растворов в водной и органической фазах и осадка на

границе раздела фаз. Дисперсная фаза коллоидного раствора в гексане, в соответствии с данными рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов, образована кристаллическими частицами сульфида кадмия, размер областей когерентного рассеяния которых составляет 2 нм. Оптические спектры полученных коллоидных растворов характеризуются максимумом при 311 нм, положение которого не зависит от соотношения олеата кадмия и сульфида натрия. С учетом данных, представленных в [49], можно предположить, что размер образующихся в органической фазе частиц сульфида кадмия не превышает 2 нм.

При осаждении сульфида кадмия водным раствором сероводорода коллоидный раствор образуется только в органической фазе. Процесс образования коллоидного раствора начинается на границе раздела фаз, где на начальной стадии образуется осадок, который спустя 15–20 мин «растворяется» с образованием ярко-желтого коллоидного раствора сульфида кадмия в гексане. Размер областей когерентного рассеяния частиц дисперсной фазы составляет 4–5 нм. Аналогично сульфиду кадмия, полученному при осаждении его сульфидом натрия, в оптических спектрах коллоидного раствора, образующегося в органической фазе при осаждении CdS водным раствором сероводорода, наблюдается максимум при 311 нм.

Анализ препаративных возможностей межфазного синтеза свидетельствует о том, что состояние (осадок, пленка, коллоидный раствор) и область локализации (органическая или водная фаза, граница раздела фаз) продуктов реакции зависят от многих факторов – природы, концентрации и соотношения реагентов, температуры реакции, объема фаз и площади поверхности раздела, что не позволяет в настоящее время сформулировать закономерности межфазного синтеза, которые имели бы общий характер для соединений различных классов.

Вместе с тем полученные данные позволяют отметить некоторые особенности межфазного синтеза. Это, в первую очередь, возможность получения коллоидных растворов без введения в их состав дополнительных поверхностно-активных веществ и стабилизирующих добавок. Частицы дисперсной фазы коллоидных растворов в условиях межфазного синтеза образуются одновременно с образованием поверхностно-активных веществ (олеиновой кислоты или олеата натрия) и стабилизирующих добавок (четвертичных аммониевых соединений) и с этой точки зрения процесс получения коллоидного раствора при межфазном взаимодействии может рассматриваться как самоорганизующийся, когда концентрация поверхностно-активного вещества, необходимая и достаточная для получения коллоидного раствора, создается в процессе синтеза, а не подбирается эмпирическим путем, как, например, при получении ферромагнитных жидкостей.

Другая особенность межфазного синтеза заключается в том, что данный метод позволяет получать неорганические вещества в нехарактерном для них состоянии и в условиях, существенно более мягких по сравнению с теми, которые используются при получении тех же веществ химическим осаждением их водных растворов, что было продемонстрировано на примере оксида и гидроксида меди.

Характерной особенностью коллоидных растворов, получаемых межфазным синтезом, является также высокая однородность частиц дисперсной фазы и, как следствие, малая дисперсия распределения частиц по размерам, что принципиально важно для получения современных материалов на их основе.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИИ физико-химических исследований, принимавшим активное участие в экспериментальных исследованиях – В. В. Мушинскому и Н. С. Собаль, магистранту Е. Н. Гарцуевой, а также сотрудникам Института атомной и молекулярной физики НАН Беларуси и Института электроники НАН Беларуси, проводившим спектральные и рентгенофотоэлектронные исследования синтезированных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яновская Л. А., Юфит С. С. Органический синтез в двухфазных системах. М., 1982.
2. Юфит С. С. Механизм межфазного катализа. М., 1984.
3. Демлов Э., Демлов Э. Межфазный катализ. М., 1987.
4. Деменев Н. В. // Труды института химии и металлургии. 1948. Вып. 1. С. 10.
5. Цветков В. К., Сыркова О. В., Гаврилина И. П. // Формирование и свойства высокодисперсных систем. М., 1989. С. 185.
6. Гаврилина И. П., Сыркова О. В., Цветков В. К. // Журн. прикл. химии. 1988. № 2. С. 412.
7. Сыркова О. В., Кабанов А. Д., Цветков В. К. // Журн. прикл. химии. 1988. № 2. С. 415.
8. Сыркова О. В., Цветков В. К. // Направленный синтез твердых веществ. М., 1987. Вып. 2. С. 133.
9. Логинов А. В., Горбунова В. В., Бойцова Т. Б. // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 189.
10. Brust M., Walker M., Bethell D. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 7. P. 801.
11. Leff D. V., Brandt L., Heath J. // Langmuir. 1996. V. 12, № 20. P. 4723.
12. Johnson S. R., Evans S. D., Mahon S. W., Ulman A. // Supramolecular Science. 1997. V. 4, № 3–4. P. 329.
13. Kang S. Y., Kim K. // Langmuir. 1998. V. 14, № 1. P. 226.
14. Fan C., Jiang L. // Langmuir. 1997. V. 13, № 11. P. 3059.
15. Meguro K., Torizuka M., Esumi K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61, № 2. P. 341.
16. Nakao Y. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 18. P. 2067.
17. Collins I. R., Taylor S. E. // J. Dispersion Science and Technology. 1991. V. 12, № 5–6. P. 403.
18. Wang W., Efrima Sh., Regev O. // Langmuir. 1998. V. 14, № 3. P. 602.
19. Liz-Marzan L. M., Lado-Tourino I. // Langmuir. 1996. V. 12, № 15. P. 3585.
20. Hira H., Aizawa H. // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 161, № 2. P. 471.
21. Liu H., Toshima N. // J. Chem. Soc. 1992. № 16. P. 1095.
22. Garrell R. L., Shultz R. H. // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 105, № 2. P. 483.
23. Duxin N., Brun N., Colliex C., Pileni M. P. // Langmuir. 1998. V. 14, № 8. P. 1984.
24. Quinn M., Mills G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98, № 39. P. 9840.
25. Active metals // Ed. Furster A. VCH Verlagsguels. 1996. P. 237.
26. Brust M., Fink J., Bethell D. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. № 14. P. 1655.
27. Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И. // Докл. НАН Беларуси. № 4. 1998. С. 74.
28. Воробьева С. А., Лесникович А. И., Собаль Н. С. // Тез. 2-й междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб., 1998. С. 164.
29. Воробьева С. А., Лесникович А. И., Собаль Н. С. // Тез. 2-й междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб., 1998. С. 162.
30. Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И., Тявловская Е. А. // Докл. НАН Беларуси. Т. 44, № 1. 2000. С. 57.

31. *Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Sobal N. S.* // Colloid and Surfaces, A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. V. 152, № 3. P. 375.
32. *Vorobyova S. A., Sobal N. S., Lesnikovich A. I.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviewes and Short Notes to Nanomeeting' 99. Minsk, 1999. P. 314.
33. *Vorobyova S. A., Sobal N. S., Lesnikovich A. I.* // Colloid and Surfaces, A: Physicochem. and Eng. Asp. 2001. V. 176. P. 273.
34. *Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И.* // Сб. информац. материалов 3-й междунар. конф. «Благородные и редкие металлы». Донецк, 2000. С. 235.
35. *Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И.* // Тез. докл. I Всероссийской конф. «Химия поверхности и нанотехнология». СПб., 1999. С. 59.
36. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М., 1986.
37. *Pal T., Sau T. K., Jana N.* // Langmuir. 1997. V. 13, № 6. P. 1481.
38. *Chow M. K., Zukoski C. F.* // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 165, № 1. P. 97.
39. *Карлсон Т.* Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л., 1981.
40. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984.
41. *Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И.* // Тез. докл. I Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология». СПб., 1999. С. 23.
42. *Lisiecki I., Billoudet F., Pileni M. P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 10. P. 4160.
43. *Lisiecki I., Pileni M. P.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99, № 14. P. 5077.
44. *Lisiecki I., Pileni M. P.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115, № 10. P. 3887.
45. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1987.
46. *Воробьева С. А., Лесникович А. И., Мушинский В. В.* // Тез. 2-й междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб., 1998. С. 161.
47. *Воробьева С. А., Мушинский В. В., Лесникович А. И.* // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41, № 4. С. 62.
48. *Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Mushinskii V. V.* // Colloid and Surfaces, A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. V. 150, № 1-3. P. 297.
49. *Weller H., Schmidt H. M., Koch U. et al.* // J. Phys. Chem. 1986. № 124. P. 557.