На правах рукописи

Федущак Таисия Александровна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ И КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.03 – органическая химия 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Томск – 2006

Работа выполнена в Институте химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук

Научные руководители:

доктор химических наук профессор Е.Е. Сироткина доктор физико-математических наук, профессор А.Е. Ермаков

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Андрейков Е.И. доктор химических наук, профессор Еремин Л.П.

Ведущая организация: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва)

Защита состоится 17 мая 2006 г. в 16³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан «_5_» <u>апреля</u> 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук, доцент ________ Т.М. Гиндулина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Научно-технический прогресс в конце XX века в значительной мере стал определяться уровнем развития нанотехнологий. При исследовании наносистем сформировалось особое направление междисциплинарного научного поиска, развиваемое на стыке различных химических наук и получившее название «нанохимия». Активность органических веществ в гетерофазных реакциях существенно изменяется, если гетерогенный сореагент находится не в массивном, а в нанодисперсном состоянии. Например, реактив Гриньяра образуется уже при –30 °C, если алкилгалогенид взаимодействует с наночастицами магния. А каталитические реакции гидрогенизации CO, эпоксидирования этилена, конверсии метана, алканов C₂-C₄, процессы облагораживания прямогонных бензиновой и дизельной фракций нефти протекают с большей конверсией и селективностью и при более низких температурах, если в составе цеолитсодержащих систем в качестве активного компонента присутствуют нанопорошки серебра, железа, платины, молибдена, кобальта, никеля или цинка.

Особенности нано- и микрогеометрии, высокая дефектность и площадь удельной поверхности, метастабильность и энергонасыщенность наносистем открывают новые возможности для создания совершенных, высокоселективных нанореагентов и катализаторов. В настоящее время преимущества нанокристаллических состояний реализуются далеко не полностью. Проблема фрагментарности, а порой отсутствия сведений о влиянии условий синтеза нанообъектов на их свойства, закономерностях их релаксации и деградации во времени и, как следствие, низкая информативность входных анализов нанореагентов (спектральные, магнитные, ДТА, гранулометрический, фазовый и т.д.), тормозит широкое и столь востребованное применение наносистем в реакциях органического синтеза.

Актуальность данной работы подтверждается ее выполнением в соответствии с планами НИР Института химии нефти СО РАН по направлениям: «Изучение возможности использования наноразмерных порошков металлов для улучшения свойств катализаторов нефтехимических процессов» (2000– 2004 гг.); «Разработка научных основ прогноза состава и свойств углеводородного сырья Сибири по данным о природе нефтей и родственных объектов глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья и нефтяных попутных газов с применением новых методов инициирования химических реакций» (2004– 2006 гг.) и «Научные основы получения и применения новых материалов для решения экологических и ресурсосберегающих проблем нефтегазового комплекса» (2004–2006 гг.), а также финансовой поддержкой при выполнении заданий по Грантам № 120 «Исследование влияния объемного источника энергии высокой плотности на металлы, образование энергетически насыщенных наноразмерных частиц, исследование их физико-химических свойств» (1997– 1998 гг.) и №173 «Разработка и исследование магнитоуправляемых нанокристаллических катализаторов и реагентов на основе оксидов меди и марганца для процессов органического синтеза» по Интеграционным Проектам СО РАН (2003-2004 гг.).

Целью работы является исследование реакции 1,3дииминоизоиндолина с электровзрывными и газофазными нанопорошками меди, а также окисление изопропилбензола и метанола в их присутствии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1. Определить физико-химические характеристики электровзрывных и газофазных нанопорошков меди, а именно:
 - дисперсность;
 - парамагнитные свойства;
 - особенности ИК спектров;
 - содержание примесей железа;
 - закономерности окисления на воздухе;
 - химические свойства активных центров на поверхности;
 - проследить изменения входных характеристик нанопорошков в процессе релаксации и их химической деградации во времени.
- 2. Исследовать реакционную способность 1,3-дииминоизоиндолина по отношению к нанопорошкам меди различного типа и дисперсности; выполнить анализ влияния физико-химических свойств нанореагентов, температуры реакции, природы растворителя, соотношения реагентов на выход фталоцианина меди, размер и форму его кристаллов и фоточувствительность фталоцианин-содержащих слоистых проводников.
- 3. Определить каталитическую активность нанопорошков меди в реакциях окисления изопропилбензола и конверсии метанола.
- Выбрать зонд-реагенты для идентификации поверхностных центров в нанокристаллических порошках меди.
- Определить взаимную связь между условиями синтеза нанопорошков и химическими свойствами их поверхности как отражения предыстории нанореагентов-катализаторов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- прямой метод синтеза нанодисперсного фталоцианина меди в чрезвычайно мягких условиях;
- нанопорошки меди как высокоэффективные катализаторы окисления метанола;
- экспрессная химическая диагностика поверхности нанопорошков меди с использованием зонд-реагентов;
- условия синтеза электровзрывных и газофазных нанопорошков меди с преимущественным содержанием кислотных или восстановительных центров на поверхности.

Научная новизна: в работе впервые

- найдена и изучена реакция прямого получения нанодисперсного фталоцианина меди в мягких условиях: комнатная температура, отсутствие каталитических добавок;
- обнаружен эффект мощного активирующего действия электровзрывных и газофазных нанопорошков меди в реакциях окисления метанола и изопропилбензола и предложены вероятные механизмы указанных реакций;
- предложены простые экспрессные качественные реакции с водными растворами аммиака и йода для определения природы активных центров на поверхности нанопорошков меди;
- найдены условия целенаправленного синтеза электровзрывных и газофазных нанопорошков меди с выраженными кислотными и восстановительными свойствами поверхности.

Практическая значимость работы:

- разработан метод синтеза фоточувствительного тонкокристаллического βфталоцианина меди, исключающий трудоемкую процедуру очистки фоторецептора;
- разработаны методические подходы к эффективному использованию нанопорошков меди как реагентов и катализаторов в реакциях органического синтеза, которые могут быть распространены на реакции с использованием нанопорошков других металлов.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на IV и VI Всероссийской конференции по физикохимии ультрадисперсных систем (сентябрь, Томск, 2003), X APAM Topical SEMINAR and III Conference "Materials of Siberia"; "Nanocience and Technology" devoted to 10th anniversary of APAM. (июль 2003, Новосибирск); на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (сентябрь 2003, Казань); на VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004», (октябрь 2004, Новосибирск); Intern. Conference on Magnetism "ICM 2003", (July 27-August 1, 2003, Roma, Italy); XVth Intern. Symp. on Reactivity of Solids (November, 2003, Kyoto, Japan). International symposium on Innovative Materials processing by Controlling Chemical Reaction Field (IMP 2002), Miyagi, (Nov. 2002, Japan).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 работ, из них 4 статьи в рецензируемых журналах.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы. Общий объем работы – 133 страниц, в том числе 17 таблиц, 39 рисунков, список литературы включает 189 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость диссертационных исследований и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Химия нанодисперсных систем» приведены литературные сведения о влиянии размера наночастиц металлов на их физические свойства и химическую активность; отражены изменения в реакционной способности органических и неорганических веществ, происходящие при их взаимодействии с металлами в нанодисперсном состоянии, а также описаны методы получения электровзрывных и газофазных нанопорошков металлов, варианты реализации темплатного синтеза медьфталоцианина; окисление изопропилбензола и метанола в присутствии крупнодисперсных медьсодержащих порошковых систем; методы диагностики поверхности твердофазных катализаторов. Наряду с бесспорными успехами отмечается фрагментарность подхода, сложившегося в химии нанокристаллических порошков металлов, особенно в области органического синтеза, приводящая к информационному «изобилию без порядка», и аргументируется целесообразность использования электровзрывных и газофазных нанопорошков меди в качестве нанореагентов и катализаторов в вышеназванных реакциях.

Во второй главе «Органические реакции с использованием электровзрывных и газофазных нанопорошков на основе меди» приведены результаты исследований синтеза фталоцианина меди (ФцСи) из 1-амино-3иминоизоиндоленина (таутомер 1,3-дииминоизоиндолина, далее по тексту «дииминоизоиндолин» или ДИИ) и реагентов на основе меди микронных разме ров и меди в нанодисперсном состоянии (10–160 нм, различные условия газофазного синтеза и электрического взрыва проводника, см. табл. 1).



При выполнении экспериментов преследовали основные *цели*: повысить селективность реакции, выход целевого продукта, снизить температуру синтеза, в одну стадию получить фталоцианин меди в наноразмерном состоянии, исключить стадию его очистки – за счет реализации преимуществ нанореагентов.

Таблица	1.	Входные	характеристики	электровзрывных	(ЭB)	И	газофазных
(ГФ) нано	по	рошков (Н	П) меди				

Образец	Груп-	среда	D _S , нм	Τ _{ок} ,	I _{ЭПР} ×10 ²⁰ ,	Fe,	Оксиды на по-
	па			°C	спин/г	%	верхности НП
ЭВ Си 3		Вак-м	75	132	10,2	Отс.	Cu ₂ O, CuO
ЭВ Cu 8	I	N_2	78	188	14,9	Отс.	Cu ₂ O, CuO
ΓΦ CuE1		Ar	20	134	OTC.	Отс.	Cu ₂ O
ГФ Си _{М.}	II	Ar	10	151	Отс.	0,01	Cu ₂ O
ΓΦ 1030203		Ar	18	140	Отс.	I	Cu ₂ O
ΓΦ 1110203		Ar	32	120	Отс.	I	Cu ₂ O
ГФ 1080203	II	Ar	35	140	Отс.	-	Cu ₂ O
ЭВ CuB		N_2	100	145	23,3	Отс.	Cu ₂ O; CuO
ΓΦ Cu20		Ar	20	150	Отс.	Отс	Си и Си ₂ О ¹⁾
ΓΦ Cu100		Ar	100	175	Отс.	Отс	Сu ₂ О и Cu ¹⁾
ГФ (Cu+0,45%Fe)		Ar	20	151	—	0.40	Cu ₂ O, CuO
ГФ (Cu+0,45%Fe)		Ar	100	170	—	0.40	Сu ₂ О и Сu ¹⁾
ЭВ (Cu+1,7 %Fe)		Ar	80	145	17,5	1.9	Cu ₂ O, CuO
ЭВ (Cu+2,7 %Fe)	Illa	Ar	70	135	15,0	3,3	Cu,Cu ₂ O,CuO
ЭВ (Cu+6,0 %Fe)	Illa	Ar	—	140	—	-	Cu ₂ O, CuO
ЭВ (Cu+60 %Fe)	Illa	Ar	75	150	—	-	Cu ₂ O, CuO
ГФ (Cu+0,6 %Fe)	Illa	Ar	30	155	0,5	0,52	CuO
ГФ (Cu+0,6 %Fe)	Illa	Ar	100	165	—	0,49	CuO
ГФ (Cu+1,7 %Fe)	Illa	Ar	20	153	1,8	2,0	CuO ¹⁾
ГФ (Cu+2,7 %Fe)	Illa	Ar	20	148	5,3	3,1	Cu ₂ O, CuO
ГФ (Cu+2,7 %Fe)	Illa	Ar	100	155	_	_	CuO
ГФ (Cu+6,0 %Fe)	Illa	Ar	100	160	–	—	CuO

Эксперименты проводили в среде растворителей разной полярности, основности и протонодонорной способности [н-бутанол, N,N-диметилформамид (ДМФА), 1,2-диметиламиноэтанол (ДАЭ), пара-ксилол, гексаметапол (ГМП,

7

гексаметилтрифосфорамид) и глицерин]; переменном соотношении реагентов; при 18–20 °C, 100 °C и температурах кипения растворителей; в отсутствие дополнительно вносимых каталитических добавок.

Графические корреляции, приведенные на рис. 1, свидетельствуют об отсутствии линейной зависимости между размером порошка меди и выходом ФцСи и о существенном влиянии типа взятого нанореагента (газофазный или электровзрывной) и растворителя на ход реакции. В кипящем ДМФА для газофазных нанореагентов серии CuM с самой высокой дисперсностью (~10 нм) выход ФцСи составляет 99 % (рис. 1). Вместе с тем, только для электровзрывных нанопорошков Cu1 и Cu3, понижение температуры реакции в среде ДМФА сопровождается повышением выхода целевого продукта, который при комнатной температуре (рис. 1) не образуется на газофазном и крупнодисперсном реагентах. Избыток газофазного нанопорошка относительно дииминоизоиндолина не сказывается на времени реакции и выходе целевого продукта, в то время как двукратное или трехкратное превышение эквимолярного количества для электровзрывного нанореагента сопровождается значительным понижением выхода фталоцианина (в четыре раза).



Рис. 1. Влияние дисперсности нанопорошков и температуры синтеза на выход ФцСи в различных растворителях

Пигменты фталоцианинов меди, полученные с использованием электро взрывных нанопорошков меди, представляют собой наноигольчатые кристаллы, размер которых (в поперечнике) мало зависит от температуры, но



Рис. 2. Дисперсность ФцСи в зависимости от типа растворителя для электровзрывных НП Си

уменьшается более чем на порядок (от 400 до 30 нм) в ряду растворителей ДМФА > ДАЭ > > бутанол (рис. 2). Только в бутаноле наблюдается размерное соответствие между электровзрывным нанореагентом и толщиной кристаллов ФцСи, которое отражает стадию заро ждения пигмента и темплатного центра непосредственно наповерхности гетерогенного контакта. Напротив, для газофазных нанопорошков меди многократное уменьшение

размера фталоцианиновых кристаллов происходит в одном и том же растворителе при понижении температуры синтеза всего до 100 °C (рис. 3). В среде растворителей ДАЭ и бутанола СиФц-продукт всегда образуется в виде смеси α+β-нанокристаллов и содержит примесь безметального фталоцианина H₂Фц.



Рис. 3. Дисперсность ФцСи в зависимости от температуры синтеза для газофазных НП Си

В исследованных условиях на крупнодисперсном порошке Си_{ПМС} (диаметр частиц 40 мкм) фталоцианин меди образуется в виде друз крупных кристаллов β- формы, не представляющих практической ценности.

Следует отметить, что не всякая медь в нанодисперсном состоянии проявляет активность относительно дииминоизоиндолина. Для некоторых образцов необходима предварительная ультразвуковая

активация. Если ультразвуковому воздействию подвергать всю реакционную смесь в среде гексаметапола, то продукт, образующийся в течение всего нескольких секунд, имеет вид наноразмерных нитей толщиной 40 нм (рис. 4) и представляет собой смесь метилзамещенных и голоядерных медьфталоцианинов и безметальных фталоцианинов, образовавшихся в результате побочных реакций межмолекулярного переметилирования и безметальной тетрамеризации дииминоизоиндолина.





Рис. 4. Микрофотография СиФц, полученного в ультразвуковом поле в среде гексаметапола



безметальный фталоцианин

Способность 1,3-дииминоизоиндолина реагировать с нанодисперсной медью с образованием ФцСи при *комнатной* температуре согласуется с концепцией увеличения активности сореагентов, если один из них находится в нанодисперсном состоянии, и открывает путь к простому методу синтеза ФцСи в чрезвычайно мягких условиях. С выходом 99 % в ксилоле в присутствии электровзрывных нанореагентов типа Cu8 (табл.1) β-фталоцианин меди образуется при температуре 18 – 20 °С после 8–12 ч реакции, а в среде ДМФА с выходом 56–79 %, но в виде смеси (α + β)–тонкокристаллических модификаций. При прочих близких условиях отличительной особенностью электровзрывных нанопорошков серии Cu8 является присутствие на их поверхности активных центров кислотного характера (зонд-реагенты – NH₃, NH₄OH). Правомерно предположить, что именно химические особенности поверхности в совокупности с влиянием размерного фактора нанореагента обеспечивают количественную конверсию дииминоизоиндолина во ФцСи при комнатной температуре.

О механизме реакции нанопорошков меди с 1,3-дииминоизоиндолином. Неопределенность корреляций между активностью дииминоизоиндолина и входными характеристиками различных нанопорошков меди, а также селективностью процессов диктует необходимость выявления определенных аналитических признаков, позволяющих прогнозировать именно фталоцианиновый путь реакции, что, в свою очередь, определяется механизмом взаимодействия реагентов. В соответствии с продолжительностью реакции, количеством выделенного ФцСи и спектральными особенностями (ЭСП- и ИК- спектры) жидкой и гетеро- фаз реакционной системы, нанореагенты (их входные характеристики приведены в табл. 1) условно были распределены по трем группам.

Для I группы нанореагентов реакция при комнатной температуре завершается через 8–12 ч, выход ФцСи составляет 99 %. Через 1 ч после начала реакции в электронных спектрах поглощения (ЭСП) реакционных растворов появляются новые полосы поглощения (ПП) при λ_{max} = 386; 407 и 669 нм (рис. 5). Спектры ЭПР (рис. 6) реакционных смесей, записанные синхронно с ЭСП, содержат широкий резонансный сигнал (*g*_f = 1,971), который со временем тран



Рис. 5. Электронные спектры поглощения ДИИ и реакционного раствора с НП меди (ЭВСи8) I серии, записанные через один час; *а* – диминоизоиндолин; *б* – реакционная смесь (ДИИ+ЭВСи8); ксилол:метанол=30:1; исходная концентрация ДИИ 1,1×10⁻² моль/л; исходная навеска ЭВСи8 0.26×10^{-2} г-атом/л; *I* = 0.1 см



Рис. 6. Спектры ЭПР реакционной смеси (ДИИ + Cu8) в течение 1–7 ч; исходная концентрация ДИИ 1,1×10⁻² моль/л; навеска ЭВСи8 0,26·10⁻² г-атом/л; запись при 77 К

сформируется в другой сигнал с g_f = 2,049, а через 8 ч в спектре проявляется сверхтонкая структура (11 СТС; рис. 6), что соответствует меди в состоянии Cu²⁺, координированной относительно четырех атомов азо-По та. завершении реакции в ампуле остается только объемный легкий осадок ярко-синих кристаллов ФцСи в прозрач-HOM И бесцветном ксилоле ($g_f = 2,050$). Приведенные результаты свидетельствуют о комплементарности сореагентов и

подтверждают темплатный механизм реакции. Время реакции нанопорошков II группы составляет 3–9 суток, ФцСи в их присутствии не образуется. Типичный спектр поглощения реакционных смесей этого ряда характеризуется отсутствием поглощения в видимой области. В конечных твердых продуктах на один атом меди приходится более чем эквимолярное количество индолениновых звеньев. Примечательно, что будучи помещенными в среду метанола, такого рода продукты быстро, уже в течение 10–15 мин, превращаются в яркосиние кристаллы медьфталоцианина. Зависающий макроцикл фталоцианинового прекурсора может соответствовать структуре, приведенной на рис. 7. Для III группы нанореагентов время реакции составляет 2 месяца, а выход фталоцианина меди не превышает 65 %. Для них интенсивность контролируемых спектральных полос в ЭСП ниже, чем для нанопорошков I группы (рис.8).



Рис. 7. Графическая формула прекурсора ФцСи



Рис. 8. Спектры поглощения реакционных растворов, записанные через 24 ч: a – для серии (III) газофазных нанопорошков меди Cu20; Cu100; (Cu+0,45%Fe); б – для серии (IIIa): (Cu+n %Fe), где n = 0,6; 1.9; 2,7; 6 %; исходная концентрация ДИИ в ксилоле 1,1·10⁻² моль/л; навеска нанопорошка 0,26·10⁻² г-атом/л

В подгруппу IIIa (табл. 1) попадают газофазные и электровзрывные нанопорошки меди, содержащие свыше 0,45 % железа, в электронных спектрах которых отсутствует плечо 386 нм и ПП 669 нм (рис. 8,*б*). Для нанопорошков этой подгруппы фталоцианиновые продукты образуются с выходом не более 25% и представляют смесь (ФцСи+H₂Фц). В качестве одного из промежуточных продуктов выделен безметальный олигомер дииминоизоиндолина (ДИИ). Исследования показали, что он является предшественником H₂Фц:



Также, как и продукт встречной реакции дииминоизоиндолина с электровзрывным нанопорошком Fe, будучи помещенным в среду метанола, в течение 2–3 мин он превращается в H₂Фц, что, в свою очередь, доказывает конкуренцию между медью и примесным железом за роль темплатной функции для нанопорошков IIIa группы.

Изменения, наблюдающиеся в ИК спектрах твердой фазы реакционных смесей (рис. 9,*a*) отражают характер хемосорбции дииминоизоиндолина на

поверхности нанореагента, и помогают оценить направление последующих топохимических превращений. В работе впервые обнаружена интересная



Рис. 9. а: ИК-спектр ДИИ (2) и твердой фазы, образовавшейся с ЭВ СиВ (1). б: Изменение относительной интенсивности полос в ИК спектрах при частотах 1450, 1550, 1610 и 1660 см⁻¹ в процессе хемосорбции ДИИ с различными НП Сu: 1-ДИИ; 2-ЭВ CuB; 3-ГФCu20; 4-ГФCu100; 5-ГФ(Cu+2,7%Fe)100; 6-ΓΦ(Cu+2,7%Fe)30;7-ΓΦ(Cu+0,6%Fe)30; 8-ΓΦ(Cu+0,6%Fe)100; 9-ΓΦ(Cu+0,3%Fe)100; 10-ΓΦ(Cu+1,7%Fe)

если особенность: для нанопорошка меди повторяется Sобразная зависимость. характерная для самого дииминоизоиндолина (рис. 9.6, кривая 1, базовая частота 695см⁻¹), но располагающаяся ниже (рис.9.б, кривая 4), то это соответствует более высокому

выходу конечного СиФц-продукта и может рассматриваться как спектральный признак комплементарности реагентов. Встречный кинетический эксперимент позволил нам проверить достоверность найденных реперных признаков определения фталоцианинового направления реакции. Куполообразный вид кинетической кривой свидетельствует о накоплении твердой фазы в реакционной смеси (рис. 10, кривая 1) и о связывании индоленинового лиганда на поверхности гетерофазного контакта (нанопорошок Си группы II, контроль за расходом нанореагента выполнен гравиметрически и спектрально).





После 140 ч реакции количестсвободной BO слабосвяили занной меди, способной взаимодействовать с водным раствоаммиака, резко снижается

Рис. 10. Изменение интенсивно- Рис. 11. Изменение интенсивных в аммиакатные комплексы от (растворимых в времени реакции.

сти ПП на λ = 640 (1) и 300 нм (2) ности ПП на λ = 300 (1) и 400 для твердых продуктов, связан- нм (2) продуктов в жидкой фазе РОМ ксилоле) ОТ времени реакции.

(рис. 10 и 11), что соответствует завершению топохимических процессов в твердой фазе. В спектрах поглощения это состояние реакционной системы соответствует выбросу избыточных (свыше четырех) дииминоизоиндолениновых звеньев и ионов меди в маточный раствор (рис. 11, кривая 2). Спектр ЭПР конечного твердого продукта близок к ранее приведенному на рис. 6, что, в сочетании с результатами элементного анализа, позволяет предполагать для него структуру ФцСи-прекурсора (рис. 7). В среде протонодонорного растворителя уже в течение нескольких минут указанный продукт преобразуется во ФцСи с выходом 52 %.

Таким образом, достаточными условиями образования наноразмерного ФцСи высокой степени чистоты в чрезвычайно мягких условиях являются – присутствие кислотных центров, оксидов (Cu₂O+CuO), а Fe не более 0,45 % на поверхности нанопорошков меди; наличие в электронном спектре реакционного раствора полос поглощения в видимой области, а также ИК или ЭПРспектральное подтверждение условия комплементарности сореагентов;.

Исследуя *окисление изопропилбензола* в присутствии нанопорошков меди, впервые было обнаружено, что медь в нанодисперсном состоянии может активировать этот процесс в соответствии с иными закономерностями, чем найденные ранее для крупнодисперсных металлов и их оксидов.

$$C_{6}H_{5} \longrightarrow C(CH_{3}) + O_{2} \longrightarrow C_{6}H_{5} - C(CH_{3})_{2} \xrightarrow{+ C_{6}H_{5}C(CH_{3})_{2}} C_{6}H_{5} - C(CH_{3})_{2} \xrightarrow{+ C_{6}H_{5} - C(CH_{3})_{2}} H \xrightarrow{+ C_{6}H_{5} - C(CH_{3})_{2}} OH \xrightarrow{+$$

Скорость образования свободных радикалов измеряли двумя способами: по скорости поглощения кислорода (газометрический способ) и по величине тепловых эффектов (метод микрокалориметрии). Внесение в изопропилбензол (ИПБ) совместно С гомогенным инициатором АИБН (азо-бисдиизобутиронитрил, C₈H₁₂N₄) нанопорошка меди увеличивает способность реакционной смеси поглощать кислород. Так например, нанодисперсия электровзрывного нанопорошка меди Cu10 в ИПБ поглощает O₂ в 15 раз интенсивнее, чем с гомогенным инициатором (рис. 12). Было найдено, что в соответствии с формой кинетических кривых, нанопорошки меди можно разделить по двум группам. Нанопорошки меди первой группы характеризуются линейной зависимостью газопоглощения, которое происходит с относительно высокой, постоянной скоростью (рис. 12). Для нанопорошков второй группы реализуется отобразная кинетическая кривая (рис. 13) поглощения О₂. Причем продуктами окисления изопропилбензола в присутствии электровзрывных нанопорошков меди первой группы являются: гидропероксид изопропилбензола, диметилфенилкарбинол и ацетофенон.



Рис. 12. Поглощение О₂ изопропилбен- Рис. 13. Поглощение О₂ изопропилбензозолом: в присутствии ЭВ нанопорошка лом в присутствии электровзрывного намеди Cu10; *а*- кривая поглощения; *б* – нопорошка меди Cu7; *а*- кривая поглощескорость поглощения *б* – скорость поглощения

Для нанопорошков меди второй группы (σ-функция) продуктов окисления изопропилбензола обнаружено не было (рис.13).

Попытки использовать известные эмпирические зависимости для определения характера активирующего действия нанопорошков меди на процесс окисления изопропилбензола не позволили однозначно идентифицировать инициирующий или каталитический механизм действия нанопорошковых контактов (табл. 2). Однако, появление индукционного периода при поглощении O₂ после добавления ингибитора ионола, и, напротив, сохранение способности изопропилбензола к поглощению O₂ после удаления нанопорошка меди, служат аргументом в пользу проявления последними инициирующего действия.

Таблица 2	. Значения	скорости	окисления	изопропил	бензола	(ИПБ)	в	при-
сутствии на	анопорошко	в (НП) Си	8, Си10 и А	ИБН				

ΗΠ	Навес-	Экспе	римента	льные скорости ини-	Расчетные значения		
	ка, мг	ции	рования	। W х10 ⁶ , моль/(л⋅с)	скоростей		
		W _{ИН}	$W_{H\Pi}$	ΣW(ΗΠ+ИΠБ+АИБΗ)	W_{κ} ат+ $W_{ m H}$	$(W_{\rm kat}^2 + W_{\rm HH}^2)^{1/2}$	
Cu8	100	8,8	29,8	29,0	38,6	40,8	
Cu10	100	8,8	112,4	99,0	121,2	115,8	

W_{ин} –скорость поглощения кислорода в присутствии АИБН W_{н⊓ -} скорость поглощения кислорода в присутствии нанопорошка ∑W(НП+ИПБ+АИБН) - скорость поглощения кислорода в присутствии АИБН и НП

Сопоставление результатов, полученных в идентичных условиях газометри ческим способом и методом микрокалориметрии, показало несовпадение значений контролируемых величин. Так, для одних и тех же нанопорошков, скорости окисления изопропилбензола (W_{ок}), определенные по методу микрокалориметрии, оказываются в 2–3 раз ниже (табл. 3). Это может означать, что в течение контролируемого времени, лишь часть кислорода, поглощаемого на-

нодисперсией (НПСи+ИПБ), расходуется на химическое превращение изопропилбензола, остальной же кислород сорбируется на поверхности нанопорошков и не принимает участия в реакции.

Таблица 3.	Скорости	окисления	изопропилбензола	И	тестирование	нанопо-
рошков Си						

Образец	Ha-	¹⁾ M W _{ok} ·10 ⁶	²⁾ Г W _{ок} *·10 ⁶	Обесцве-	⁴⁾ ККЦ, по	Оксиды на
(шифр)	вес-	моль/л∙сек	моль/л∙с	чивание	NH ₃ ,	поверхности
	ка, мг			(H_2O+J_2)	мкм/мг	
АИБН	4,0	8,6	8,8	_		—
B Cu 0,033	10,1	_	10,3	³⁾ Активное	Отс.	Cu ₂ O и CuO
B Cu Ar 40	10,4	13,0	28,5	Отс.	Отс.	Cu ₂ O
B Cu Ar 140	10,5	12,3	25,0	медленное	Отс.	Cu ₂ O
B Cu N ₂ 140	10,4	10,1	20,2	медленное	487,6	Cu ₂ O и CuO

¹⁾Результаты микрокалориметрии; расчет значений скорости окисления изопропилбензола W_{ок} (моль/л.с) выполняли по формуле: W_{ок} = 0,133.10⁻⁶h в соответствии с экспериментальными значениями высоты h (мм), определенными для кривой тепловыделения; ²⁾ Результаты газометрии; W_{ок}* найдены из кинетики поглощения кислорода, полученной газометрическим методом на ручной установке; ³⁾ «пожиратель йода»; ⁴⁾ ККЦ – концентрация кислотных центров, мкмоль/мг; объем изопропилбензола 4 мл; навеска нанопорошка 10 мг; температура 60 °С

Это согласуется с экспериментальными результатами для нанопорошков меди II группы, когда в нанодисперсиях, интенсивно поглощающих кислород, продукты окисления изопропилбензола не были найдены (рис.13). Для той же группы нанопорошков обнаружены следующие особенности. Во-первых, если после достижения состояния насыщения (рис. 13) нанодисперсию в изопропилбензоле переключить на 1-2 мин из режима парциального поглощения в режим кислородного барботажа, то система вновь приобретает способность к газопоглощению, которая сохраняется в течение последующих 10 мин, хотя окисления собственно изопропилбензола и нанопорошка при этом не происходит. Во-вторых, если нанопорошки меди той же второй группы предварительно выдерживать в течение двух-трех часов в условиях глубокого вакуума (10⁻⁶ торр), то гиперболическая кривая, отражающая характер О₂-поглощения реакционной смесью (нанопорошок+изопропилбензол) трансформируется в линейную, как и для порошков первой группы (рис.12). При этом корреляций между присутствием кислотно-основных (адсорбция NH₃ и NH₄OH) или окислительно-восстановительных центров (водный раствор I₂ т KI) на поверхности нанопорошков меди и их активностью в реакции окисления изопропилбензола не обнаружено (табл.3).

Исследуя каталитическую активность нанопорошков меди в реакции окисления метанола, в работе впервые обнаружено, что барботаж воздуха через

$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 4H_2O + 2CO_2$.

Каталитическую активность проявляют как газофазные, так и электровзрывные нанопорошки меди. В соответствии с количеством образовавшейся воды, ультразвуковое воздействие может понижать (как для газофазных нанопорошков) или значительно увеличивать (как для электровзрывной меди) их активность.

окислительной конверсии метанола								
Образцы		H₂O,	Оксиды на	Обесцвечива-	Адсорб-			
ΗΠ	H ₂ O, %	%; НП+УЗ	поверхности	ние (H ₂ O+I ₂)	ция ам-			
(шифр)					миака			
Газофазные нанопорошки								
1060803	0	0	Cu ₂ OиCuO	Отс.	¹⁾ Низкая			
1110703	1,0	1,0	Cu ₂ OиCuO	Отс.	Низкая			
1210603	1,4	1,8	Cu ₂ OиCuO	Отс.	Низкая			
2090304	10,0	1,4	Cu ₂ OиCuO	²⁾ Активное	Отс.			
2080304	1,5	1,0	Cu ₂ OиCuO	Отс.	Низкая			
1220503	1,4	1,0	Cu ₂ OиCuO	Отс.	Низкая			
	Э	пектровзрыві	ные нанопороц	ЦКИ				
B Cu 0,033	8,4	15,8	Cu ₂ OиCuO	²⁾ Активное	Отс.			
B CuN ₂ 415	0,2	0,1	Cu ₂ O	Отс.	430,7			
B CuN ₂ 140	0,3	0	Cu ₂ O	Отс.	485,5			
B CuAr 140	0,2	0,6	Cu ₂ O	Медленное	Отс.			
B Cu Ar 40	0,2	0,4	Cu ₂ O и CuO	Медленное	Отс.			
Cu20	0,2	0,2	CuO	Активное	Отс.			
Cu28	0,1	0,1	CuO	Активное	Отс.			
¹⁾ «Низкая» степень адсорбции аммиака поверхностью нанопорошка Си – концен-								
грация кислотно-основных центров не превышает 50–70 мкмоль/г. ²⁾ «Пожиратель								
йода»; количество метанола 50 мл; время УЗ-обработки 5 с при мошности изпуче-								

Таблица 4. Активность электровзрывных и газофазных нанопорошков Си в

ния 12 кГц; навеска нанопорошка (НП) 30 мг; время пропускания воздуха 1 час.

Вопреки литературным данным о каталитическом окислении метанола с участием центров кислотно-основной природы, наибольшую активность в данной реакции проявили нанореагенты (образцы 2090304; ВСи 0,033, табл. 4), на поверхности которых кислотно-основные центры отсутствуют. При этом их способность обесцвечивать йодный реактив (зонд на восстановительные центры) настолько высока, что они были названы «пожирателями йода».

Учитывая обнаруженную симбатность между проявлением активности нанопорошков меди в обесцвечивании йодного реактива и реакции окисления метанола, представляется возможным предложить следующий механизм конверсии метанола:

2CH₃OH+HП Cu + O₂ →₃HC– O:...H +[O] + H...:O–CH₃ →2CH₃O: (адс)+H₂O 2CH₃O: (адс)...Cu...O + [O] → 2CO₂ + 3H₂O

Cu + [O] → **Cu** ...**O**; где [O]–активные формы кислорода.

В главе 3 «Физико-химические свойства нанопорошков меди» приведены входные характеристики для нанопорошков на основе меди, полученные мето



Рис. 14. ИК-спектры нанопорошков и оксидов меди: электровзрывные CuO (1, «метчик»), Cu₂O (2, «метчик»), Cu (4) и газофазный Cu (3) дами дифференциального термического анализа, низкотемпературной адсорбции аргона (метод БЭТ), инфракрасной (ИК, рис. 14), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которые отражают их предысторию, а также релаксацию и химическую деградацию во времени. Автору данной работы была предоставлена уникальная возможность сравнить физико-химические и химические свойства электровзрывных и газофазных нано

порошков меди, синтезированных из одного и того же массивного материала (Cu- и Cu+Fe% - проводники), а так же проследить влияние условий синтеза нанообъектов на их свойства. В работе впервые удалось выделить именно те



характеристики нанопорошков меди, наиболее которые информативны при использовании ИХ как нанореагентовкатализаторов в реакциях органического синтеза, а также информаусилить тивность входных физико-химических

Рис. 15. Спектры термодесорбции для газофазного нанопорошка Cu 2220503 (*a*) и электровзрывного BCuN₂140 (*б*): *1* – десорбция газов с исходного нанопорошка; 2 – десорбция аммиака с нанопорошка

анализов, добавив к ним результаты химического тестирования нанопорошков. Химическое тестирование нанопорошков меди перед непосредственным их использованием в реакциях методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТДА, рис. 15), а также с помощью тест-реагентов – водных растворов NH₃, KI и I₂, дает возможность очень быстро, уже в течение нескольких минут, получить информацию о природе активных поверхностных центров, и может оказаться эффективным при оценке целесообразности использования нанопорошков в той или иной химической реакции. Всесторонний анализ физико-химических свойств нанопорошков меди и условий их синтеза, позволил впервые в данной работе выявить условия получения газофазных и электровзрывных нанопорошков меди, обеспечивающих преимущественное формирование кислотных или восстановительных свойств поверхности.

Объекты, методы и методики исследований описаны и охарактеризованы в заключительной главе 4. Здесь же приводятся результаты испытаний двухслойных фотопроводников с инжекционным слоем на основе синтезированных фталоцианинов меди, которые свидетельствуют о том, что нанодисперсный фталоцианин меди β-модификации, синтезированный с использованием Сu-нанореагентов при комнатной температуре, может обеспечивать сравнительно высокий (*S*_{0.5}=150 м²/Дж) уровень светочувствительности при 750 нм.

выводы

- Установлены особенности реакции 1,3-дииминоизоиндолина, окисления метанола и изопропилбензола в присутствии электровзрывных и газофазных нанопорошков меди и разработаны эффективные и простые методы синтеза фталоцианина меди.
- 2. Найдены условия, позволившие впервые синтезировать в чрезвычайномягких условиях в одну стадию нанокристаллический ФцСи β-модификации высокой степени чистоты, обладающий фоточувствительными свойствами; показано, что электровзрывные и газофазные нанопорошки меди характеризуются различной химической природой; реакция фталоцианиновой макроциклизации протекает по темплатному механизму, причем топохимическая стадия реакции является лимитирующей
- 3. Впервые обнаружена глубокая окислительной конверсия метанола до CO₂ и H₂O при комнатной температуре в присутствии электровзрывных и газофазных нанопорошков Cu; предложен механизм реакции. Показано, что нанопорошки меди способны окислять изопропилбензол по гетерогенногомогенному механизму. Найдены реперные признаки, позволяющие прогнозировать реакционную способность и каталитическую активность нанопорошков меди относительно вышеназванных органических субстратов.
- Предложены экспрессные тестовые реакции нанопорошков меди с водными растворами аммиака и иода, позволяющие идентифицировать кислотные и восстановительные центры в нанопорошках меди.
- 5. Впервые найдены условия (состав газовой среды, давление в камере, ско-

рость газового потока) целенаправленного синтеза электровзрывных и газофазных нанопорошков меди с кислотными и восстановительными центрами на их поверхности.

 Показаны новые возможности применения нанореагентов-катализаторов на основе электровзрывных и газофазных нанопорошков меди в реакциях органического синтеза. Предложенный подход может быть распространен на нанодисперсные порошки других металлов.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

- Федущак Т.А., Ермаков А.Е., Седой В.С., Петренко Т.В., Ильин А.П., Восмериков А.В. Реакционная способность нанопорошков меди в синтезе фталоцианина меди // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Вып. 4. – С. 120-124.
- Feduschak T.A., Yermakov A.Ye., Sedoi V.S., Petrenko T.V., Ilyin A.P., Vosmerikov A.V. The reactivities of gas phase and electroexplosion copper nanopowders toward 1-amino-3-iminoisoindolenene // X APAM Topical SEMINAR and III Conf. "Materials of Siberia"; "Nanocience and Technology" devoted to 10th anniversary of APAM. June 2-6. 2003, Novosibirsk, Russia. P. 117-118.
- Федущак Т.А., Ильин А.П., Писарева С.И., Шиян Л.Н. Реакционная способность и парамагнитные свойства электровзрывных нанопорошков металлов // Научн. тр. V Всерос. конф. Ч. II, Екатеринбург, УрО РАН, 2001, с. 225-230.
- Yermakov A.Ye., Feduschak T.A., Uimin M.A., Mysik A.A., Gaviko V.S., Chupakhin O.N., Shishmakov A.B., Kharchuk V.G., Petrov L.A., Kotov Y.A., Vosmerikov A.V., Korolyov A.V. Reactivity of nanocrystalline copper oxide and its modification under magnetic field // Solid State Ionics. – 2004. – V. 172. – Issues 1-4. – P. 317-323.
- Yermakov A.Ye., Feduschak T.A., Sedoi V.S., Uimin M.A., Mysik A.A. Reactivity of nanocrystalline CuO oxide controlled by magnetic field // Proc. Intern. Symp. on Innovative Materials processing by Controlling Chemical Reaction Field (IMP 2002), Miyagi, Nov. 27-29, 2002, Japan, P.93-97.
- Федущак Т.А., Сироткина Е.Е., Ильин А.П., Седой В.С. Способ получения тонкокристаллического фталоцианина меди. Патент России № 2104995 РФ, БИ № 5, 1998.
- 7. Федущак Т.А., Сироткина Е.Е. Способ получения полиморфнорного фталоцианина меди. Патент России № 2087475. БИ № 23, 1997.
- 8. Федущак Т.А., А.П. Ильин. Исследование наноразмерных порошков металлов, полученных при электрическом взрыве проводников, методами электронного парамагнитного резонанса и модельной реакции окисления кумо-

ла // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, вып. 3. – С. 359-364.

- Yermakov A.Ye., Feduschak T.A., Sedoi V.S., Uimin M.A., Mysik A.A. Magnetomodified catalyst on the base of nanocrystalline CuO // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V. 272-276. – P. 2445-2447.
- Федущак Т.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Величкина Л.М., Мысик А.А., Галанов С.И., Петренко Т.В., Восмериков А.В., Седой В.С., Ильин А.П., Барбашин Я.Е. Тестовые реакции для определения магнитной чувствительности нанопорошков меди // Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока 2004», 11-16 октября 2004 г. Новосибирск, 2004. С.118-119.
- Yermakov A.Ye., Feduschak T.A., Sedoi V.S., Uimin M.A., Mysik A.A. Magnetocontrolled catalytic activity of nanocrystalline CuO // X APAM Topical Seminar and III Conf. "Materials of Siberia"; "Nanocience and Technology" devoted to 10th anniversary of APAM. June 2-6, 2003, Novosibirsk, Russia, P. 169-170.
- Yermakov A.Ye., Feduschak T.A., Sedoi V.S., Uimin M.A., Mysik A.A., Korolyov A.V. Magneto-modified catalyst on the base of nanocrystalline CuO // Abstracts of Intern. Conference on Magnetism "ICM 2003", July 27-August 1, 2003. Roma, Italy, 2003. P. 753.
- Yermakov A.Ye., Feduschak T.A., Uimin M.A., Mysik A.A., Gaviko V.S., Chupakhin O.N., Shishmakov A.B., Kharchuk V.G., Petrov L.A., Kotov Yu.A., Vosmerikov A.V., Korolyov A.V. Reactivity of nanocrystalline copper oxide and its modification under magnetic field // Proc. XVth Intern. Symp. on Reactivity of Solids. – November 9-13, 2003, Kyoto, Japan. – P. 1-6.
- 14. Федущак Т.А., Ермаков А.Е., Седой В.С., Мысик А.А., Уймин М.А. Эффект магнитного стимулирования химической активности нанопорошков меди. // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань. –2003. 21–26 сентября. – С.350.
- 15. Федущак Т.А., Ермаков А.Е., Седой В.С., Барбашин Я.Е., Мысик А.А., Уймин М.А. Окисление изопропилбензола кислородом в присутствии нанопорошков меди под влиянием магнитного поля // Мат. 2-й Всерос. конф. (с международным участием) "Химия поверхности и нанотехнология", 23-28 сентября 2002 г. Санкт-Петербург-Хилово, 2002. – С. 88.
- Федущак Т.А., Ильин А.П. Исследование электровзрывных нанопорошков металлов методами ЭПР и модельной реакции окисления // Мат. V Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем». Екатеринбург, 9-13 октября 2000. С. 61-64.
- Федущак Т.А., Ильин А.П. Особенности катализа малой металлической частицей // Мат. IV Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем». Москва, 1998. С. 79-80.