

УДК 546.07;547.442

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА МЕДИ(I) С β -ДИКЕТОНАТАМИ НАТРИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ: ОБРАЗОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ

© 2019 г. В. Д. Махаев*, Л. А. Петрова, Ю. М. Шульга

*Институт проблем химической физики Российской академии наук,
пр. Академика Семенова 1, Черноголовка, 142432 Россия*

**e-mail: vim@icp.ac.ru*

Поступило в Редакцию 29 декабря 2018 г.

После доработки 19 февраля 2019 г.

Принято к печати 23 марта 2019 г.

Твердофазное взаимодействие хлорида меди(I) с β -дикетонатами натрия при механической обработке на вибрационной шаровой мельнице приводит к диспропорционированию CuCl с образованием соответствующего β -дикетоната меди(II) и высокорекреационноспособных рентгеноаморфных наночастиц металлической меди. Изучено влияние условий реакции на ход процесса и некоторые свойства активированных смесей.

Ключевые слова: механическая активация, твердофазный синтез, β -дикетонаты меди(II), наноматериалы, нанодисперсная медь

DOI: 10.1134/S0044460X19070151

В настоящее время в связи с развитием «зеленой» химии большой интерес вызывают процессы взаимодействия твердых исходных реагентов в отсутствие растворителя [1]. Для ускорения таких процессов во многих случаях используется метод механической активации [2–5]. Ранее нами было показано, что механическая активация смесей хлорид переходного металла– β -дикетонат щелочного металла приводит к появлению на термограммах активированных смесей нового экзотермического эффекта, соответствующего взаимодействию диспергированных и тонко перемешанных в результате механической обработки реагентов, приводящему к образованию конечных продуктов (β -дикетонатов металлов) при повышении температуры или при продолжении механического воздействия [6–8]. В частности, твердофазная реакция хлорида меди(II) с β -дикетонатами натрия приводит к образованию продуктов реакции обмена – β -дикетонатов меди(II) – с выходом до 90% [7].

В данной работе с целью изучения влияния степени окисления меди на ход процесса нами

исследовано твердофазное механохимическое взаимодействие хлорида меди(I) с β -дикетонатами натрия. Обнаружено, что в результате реакции происходит образование β -дикетонатов меди(II) и высокорекреационноспособных рентгеноаморфных наночастиц металлической меди.

В отличие от твердофазного механохимического взаимодействия ацетилацетоната натрия с CuCl₂, которое в условиях эксперимента практически количественно протекает за 60 мин [7], реакция с CuCl проходит значительно медленнее. Первоначально серый цвет реакционной смеси после 1 ч активации приобретает зеленоватый оттенок, который с увеличением длительности воздействия постепенно усиливается.

На рентгенограммах реакционных смесей после 15–30 мин механической обработки наблюдаются интенсивные рефлексы CuCl. Интенсивность рефлексов исходного Na(acac) находится на уровне шума. При активации в течение 1–10 ч появляются и постепенно усиливаются рефлексы продуктов реакции – NaCl и ацетилацетоната меди(II), интенсивность рефлексов CuCl уменьшается.

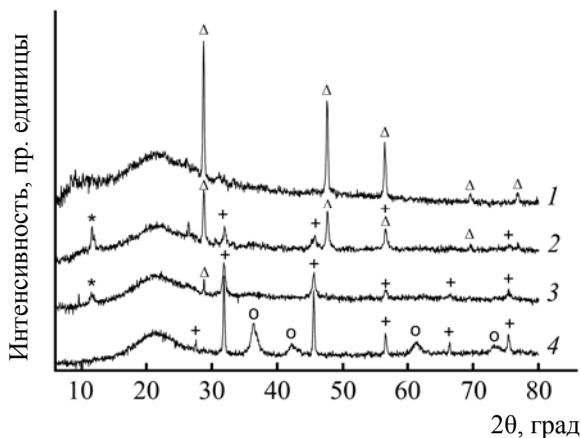


Рис. 1. Рентгенограммы реакционной смеси Na(acac) + CuCl в зависимости от длительности механической активации. 1 – 0,5, 2 – 3, 3 – 10 ч, 4 – остаток после возгонки Cu(acac)₂ и воздействия воздуха. + – NaCl, Δ – CuCl, * – Cu(acac)₂, o – Cu₂O.

Следует отметить значительное уширение рефлексов исходного CuCl и образующегося NaCl в активированных смесях. После 8–10 ч активации на рентгенограммах присутствуют широкий пик в области $2\theta \sim 20^\circ$, интенсивные рефлексы NaCl, рефлексы Cu(acac)₂ и следы непрореагировавшего CuCl (рис. 1). При воздействии даже следовых количеств воздуха на активированные смеси на рентгенограммах появляются интенсивные уширенные рефлексы Cu₂O.

В ИК спектрах реакционных смесей с увеличением длительности активации наблюдается смещение, уширение и/или исчезновение полос поглощения ацетилацетоната натрия. Так, наиболее интенсивная узкая полоса поглощения Na(acac) (1408 см⁻¹) после 10 ч активации значительно уширяется и смещается до 1386 см⁻¹, но не исчезает полностью, т. е. в механохимическом режиме за указанное время реакция протекает не до конца. В ходе активации в спектрах реакционных смесей появляются полосы поглощения ацетилацетоната меди(II), ИК спектр которого детально изучен [9, 10], и после 4 ч активации эти полосы становятся наиболее интенсивными в спектре. Отметим, что полоса поглощения $\nu_{\text{Cu-O}}$ при ~ 455 см⁻¹ появляется уже через 30 мин активации.

Прогрев при 100°C приводит к изменению цвета активированных смесей – из светло-зеленоватых они становятся коричневато-серыми, к дальнейшему ослаблению рефлексов CuCl и росту

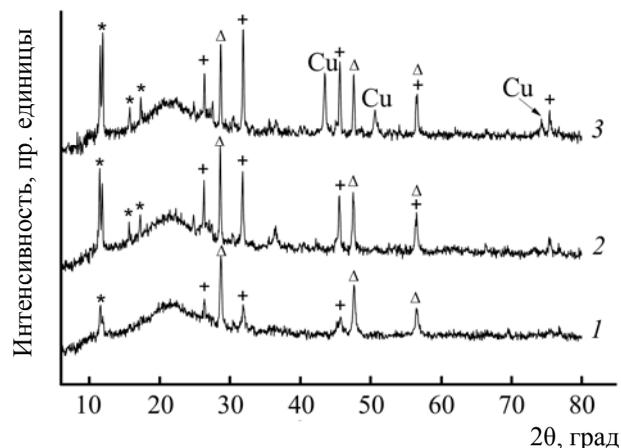


Рис. 2. Влияние температурного воздействия на состав активированной в течение 4 ч смеси Na(acac)–CuCl. 1 – рентгенограмма смеси после 4 ч активации (комнатная температура); 2 – после 4 ч + прогрев до 100°C; 3 – после 4 ч + прогрев при $\sim 200^\circ\text{C}$. + – NaCl, Δ – CuCl, * – Cu(acac)₂.

интенсивности рефлексов NaCl и Cu(acac)₂. В связи с этим, влияние термического воздействия на фазовый состав активированных смесей было изучено нами более подробно. По данным комплексного термического исследования, механическая обработка смеси Na(acac) и CuCl приводит к появлению на кривых ДТА нового пика, относящегося к экзотермическому эффекту, максимум которого смещается от 160°C при 30 мин до $\sim 70^\circ\text{C}$ при 2–4 ч активации. Интегральная интенсивность данного пика с увеличением длительности активации постепенно возрастает примерно на порядок и имеет наибольшую величину после 3–4 ч активации, затем начинает уменьшаться, и после 8 ч активации пик экзотермического эффекта на кривых ДТА не наблюдается. Указанному экзотермическому эффекту соответствуют уменьшение интенсивности полос поглощения Na(acac), появление и увеличение интенсивности полос поглощения Cu(acac)₂ в ИК спектрах, уменьшение интенсивности рефлексов CuCl и увеличение интенсивности рефлексов NaCl на рентгенограммах. На термограммах реакционных смесей присутствует также пик эндотермического эффекта с потерей массы при 230–240°C (плавление и возгонка Cu(acac)₂ [11]).

Возгонкой в вакууме из активированных смесей выделен Cu(acac)₂. Конверсия CuCl в Cu(acac)₂ возрастает с увеличением длительности активации от $\sim 16\%$ после 1 ч до $\sim 70\%$ от теоретической после 4 ч. Остаток после выделения Cu(acac)₂ из

реакционных смесей, по данным рентгенофазового анализа, состоит из NaCl и следовых количеств CuCl. Однако после прогрева реакционных смесей или остатков после отделения Cu(acac)₂ до ~200°C на рентгенограммах появляются интенсивные уширенные рефлексы металлической меди (рис. 2), оценка размеров кристаллитов которой по формуле Шеррера [12] дает величину ~ 20–30 нм. Полученные данные показывают, что при активации смесей CuCl–Na(acac) происходит взаимодействие компонентов с образованием продуктов реакции диспропорционирования:



Аналогично, с образованием β-дикетоната меди(II) и металлической меди CuCl механохимически взаимодействует с трифторацетилацетонатом, гексафторацетилацетонатом и дипивалоилметанатом натрия. В качестве примера в экспериментальной части описана реакция CuCl с гексафторацетилацетонатом натрия. В ИК спектрах полученных β-дикетонатов меди присутствуют характерные полосы поглощения валентных колебаний ν(C—O) и ν(C—C) хелатного кольца в области 1500–1700 см⁻¹. Природа β-дикетонатного лиганда оказывает существенное влияние на частоту указанных колебаний. С уменьшением электронодонорных и увеличением электроноакцепторных свойств лигандов частота колебаний возрастает при переходе от Cu(acac)₂ [1574 ν(C—C); 1554, 1523 ν(C—O) см⁻¹] к Cu(HF₆acac)₂ [1620 ν(C—C); 1652, 1566 ν(C—O) см⁻¹], что соответствует литературным данным [9, 13].

Отсутствие рефлексов металлической меди на рентгенограммах активированных смесей указывает на ее рентгеноаморфное состояние, т. е. в результате реакции в мягких условиях, при температуре ниже 100°C образуются наноразмерные частицы металлической меди, которые легко окисляются в присутствии следов кислорода. Высокая реакционная способность нанодисперсной меди соответствует литературным данным [14]. Уширение рефлексов Cu₂O, образовавшегося в реакционной смеси на воздухе, соответствует размеру кристаллитов ~8 нм [12]. Учитывая меньшую плотность Cu₂O (6 г/см³) по сравнению с металлической медью (8.94 г/см³) [15] и возможность укрупнения частиц Cu₂O при окислении первоначально образующихся частиц меди, можно предполагать, что они имеют значительно меньшие размеры. Это предполо-

жение согласуется с литературными данными. Так, нанодисперсная медь с размером частиц ~ 30 нм дает четкие уширенные рефлексы на рентгенограммах [16]. Полученные методом контролируемого напыления нанофракталы меди размером ~ 3 нм в течение 300 с полностью окисляются на воздухе до Cu₂O (данные РФА для этих образований не приведены) [14]. Присутствующие в исследуемых нами реакционных смесях исходные и/или конечные продукты, вероятно, играют роль разбавителя и препятствуют агрегации образующихся наночастиц металлической меди в ходе процесса. Наноматериалы, получаемые из широко распространенных и недорогих металлов (в частности меди), вызывают значительный интерес в связи с возможностями их использования в качестве альтернативы дорогостоящим катализаторам на основе редких и благородных металлов, используемым во многих промышленных химических процессах [17]. Морфологические особенности и реакционная способность наночастиц металлической меди, образующихся в условиях твердофазной механохимической реакции, будут предметом нашего дальнейшего исследования.

Таким образом, твердофазные механохимические реакции β-дикетонатов натрия с хлоридами меди(I/II) проходят с промежуточным образованием активированной смеси, экзотермическое взаимодействие компонентов которой приводит к образованию конечных продуктов – β-дикетонатов меди(II). При переходе от CuCl₂ к CuCl длительность реакции значительно возрастает, что, видимо, связано с меньшей реакционной способностью CuCl и различием в механизмах реакций: с хлоридом меди(II) происходит реакция обмена, а с хлоридом меди(I) обмен сопровождается диспропорционированием исходного CuCl или промежуточных продуктов и образованием металлической меди. Интересной особенностью исследуемой реакции является образование высокорекционной нанодисперсной рентгеноаморфной металлической меди в мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Дикетонаты натрия получали по описанным ранее методикам [7]. Товарный препарат CuCl (ЧДА) промывали 0.2 н. HCl, спиртом и сушили в вакууме [18]. Приготовление смесей исходных веществ, образцов для физико-химических исследо-

ваний, другие операции с чувствительными к воздуху веществами проводили в боксе в атмосфере азота.

Механическую обработку реакционных смесей, рентгенофазовый анализ, термические исследования исходных веществ, реакционных смесей и продуктов реакций проводили, как описано ранее [8]. Твердофазные реакции проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 85 см³. Для проведения механической обработки в реактор в атмосфере азота загружали взвешенные количества исходных веществ и активирующую насадку из 20 стальных шариков диаметром 12.3 мм (~150 г). Реактор герметизировали, устанавливали на вибрационную шаровую мельницу и подвергали вибрации (амплитуда 11 мм, частота 12 Гц) в течение заданного времени. Затем реактор вскрывали и отделяли реакционную смесь.

β -Дикетонаты меди выделяли возгонкой при нагревании реакционной смеси в вакууме. Часть реакционной смеси использовали для физико-химических исследований (ИК, РФА, термические свойства). Продукты реакций идентифицировали по данным химического анализа и физико-химических методов исследования. ИК спектры регистрировали на спектрометре Bruker Vertex 70v. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре АДН-2-01 (CuK α -излучение, Ni-фильтр) с использованием программы для автоматизации процессов получения, обработки и анализа данных X-RAY, разработанной для рентгеновских дифрактометров серии ДРОН. Фазовый состав реакционных смесей определяли с использованием базы данных JCPDS International Centre for Diffraction Data: карты 04-0836 (Cu), 05-0628 (NaCl), 06-0344 (CuCl), 34-1354 (Cu₂O), 11-800 [Cu(acac)₂]. Термические исследования проводили на приборе Derivatograph Q-1500M System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (MOM, Венгрия) в температурном интервале 20–500°C, скорость нагревания 10 град/мин, масса образца ~100 мг. Химический анализ, термические исследования, регистрация рентгенограмм и ИК спектров проведены в Аналитическом центре коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

Взаимодействие CuCl с Na(acac). Смесь 0.7130 г (7.20 ммоль) CuCl и 0.8794 г (7.20 ммоль) Na(acac) в присутствии 150 г активирующей насадки (металлических шариков)

подвергали механической обработке на вибрационной шаровой мельнице в течение 4 ч. Из 0.8891 г реакционной смеси возгонкой в вакууме (температура внешнего нагрева 160–170°C, давление ~0.1 мм рт. ст.) получили 0.362 г Cu(acac)₂ в виде кристаллов синего цвета [конверсия CuCl в Cu(acac)₂ ~70%], т. пл. 228–230°C (т. пл. 230°C [11]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2953сл, 2919 с, 2850 ср, 1574 с (C—C), 1554 ср (C—O), 1523 с (C—O), 1463 с (C—O + C—H), 1419 сл, 1367 пл, 1360 с, 1275 с, 1015 ср, 931ср, 780 ср, 684 сл, 652 сл, 610 сл, 452 ср (Cu—O), 429 сл (Cu—O). Найдено, %: С 45.40; Н 5.66; Cu 23.9. C₁₀H₁₄O₄Cu. Вычислено, %: С 45.88; Н 5.39; Cu 24.27.

Взаимодействие CuCl с гексафторацетил-ацетонатом натрия (NaHFасас). Смесь 0.5243 г (5.296 ммоль) CuCl и 1.2475 г (5.423 ммоль) NaHFасас активировали аналогично вышеописанному в течение 4 ч. Из 0.2461 г активированной смеси возгонкой при 120°C в вакууме (~0.1 мм рт. ст.) получали 0.159 г Cu(HFасас)₂ в виде синих кристаллов [конверсия CuCl в Cu(HFасас)₂ ~68%], т. пл. 96°C (т. пл. 95–98°C [19]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1652 с (C—O), 1620 ср (C—C), 1566 сл (C—O), 1538 сл, 1464 ср, 1377 сл (C—F), 1258 с (C—F), 1206 оч. с. (C—F), 1148 с (C—H), 813 ср (C—F), 746 ср (C—CF₃), 680, 598, 527. Найдено Cu, %: 13.12. C₁₀H₂F₁₂O₄Cu. Вычислено Cu, %: 13.30.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 01201361869).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cave G.W.V., Raston C.L., Scott J.L.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2001. N 21. P. 2159. doi 10.1039/B106677N
2. *Аввакумов Е.Г.* // Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 297 с.
3. *Болдырев В.В.* // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 3. С. 203; *Boldyrev V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2006. Vol. 75. N 3. P. 177. doi 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205
4. *Beyer M.K., Clausen-Schaumann H.* // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2921. doi 10.1021/cr030697h

5. *Rightmire N.R., Hanusa T.P.* // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. N 6. P. 2352. doi 10.1039/c5dt03866a
6. *Борисов А.П., Петрова Л.А., Карпова Т.П., Махаев В.Д.* // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 3. С. 411; *Borisov A.P., Petrova L.A., Karpova T.P., Makhaev V.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. Vol. 41. N 3. P. 394.
7. *Петрова Л.А., Борисов А.П., Аleshин В.В., Махаев В.Д.* // ЖНХ. 2001. Т. 46. № 10. С. 1655; *Petrova L.A., Borisov A.P., Aleshin V.V., Makhaev V.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 46. N 10. P. 1501.
8. *Махаев В.Д., Петрова Л.А.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 6. С. 881; *Makhaev V.D., Petrova L.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 6. P. 1105. doi 10.1134/S1070363217060019
9. *Nakamoto K., McCarthy P.J., Martell A.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. N 6. P. 1272. doi 10.1021/ja01467a003
10. *Mikami M., Nakawaga I., Shimanouchi T.* // Spectrochim. Acta (A). 1967. Vol. 23. N 4. P. 1037. doi 10.1016/0584-8539(67)80027-8
11. *Мошьер Р., Сиверс Р.* Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967. С. 159.
12. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2005. С. 169.
13. *Morris M.L., Moshier R.W., Sievers R.E.* // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2. N 2. P. 411. doi 10.1021/ic50006a042
14. *Shyatol Mondat, Bhattacharyya S.R.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. N 120. P. 99425. doi 10.1039/c5ra20694d
15. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л., М.: Химия, 1964. Т. 2. С. 123.
16. *Suryanarayanan R., Frey C.A., Sastry S.M.L., Waller B.E., Bates S.E., Buhro W.E.* // J. Mater. Res. 1996. Vol. 11. N 2. P. 439. doi 10.1557/JMR.1996.0053
17. *Gawande M.B., Goswami A., Felpin F-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S.* // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. N 6. P. 3722. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00482
18. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 240.
19. *Bertrand J.A., Kaplan R.J.* // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5. N 3. P. 489. doi 10.1021/ic50037a039

Solid Phase Interaction of Copper(I) Chloride with Sodium β -Diketonates under Mechanical Activation: Formation of Nanosized Metallic Copper

V. D. Makhaev*, L. A. Petrova, and Yu. M. Shulga

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: vim@icp.ac.ru

Received December 29, 2018; revised February 19, 2019; accepted March 23, 2019

The solid-phase interaction of copper(I) chloride with sodium β -diketonates under mechanical activation in a vibratory ball mill leads to disproportionation of CuCl with the formation of the corresponding copper(II) β -diketonate and highly reactive X-ray amorphous metallic copper nanoparticles. The influence of the reaction conditions on the process and some properties of activated mixtures was studied.

Keywords: mechanical activation, solid-phase synthesis, copper(II) β -diketonates, nanomaterials, nanosized copper