

УДК 543.544

## ИЗУЧЕНИЕ ПРИВИТОГО СЛОЯ КРЕМНЕЗЕМОВ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ ОЛОВА, МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

П. Г. Мингалев, Д. В. Ржевский, Ю. Д. Перфильев\*, Г. В. Лисичкин

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Методом мессбауэровской спектроскопии были изучены модифицированные оловоорганическими соединениями кремнеземы. Снятие спектра возможно на небогатенной, природной смеси изотопов олова. Показано, что образующиеся при модифицировании поверхностные группировки SnCl сравнительно устойчивы и лишь медленно гидролизуются на воздухе.

В работе были изучены кремнеземы, химически модифицированные соединениями олова ( $\text{SnCl}_4$  и  $\text{PhSnCl}_3$ ). Подобные кремнеземы обладают специфическими свойствами, обусловленными присутствием олова.

Во-первых, четырехвалентное олово – это достаточно сильная кислота Льюиса, поэтому полученные химически модифицированные кремнеземы могут обладать свойствами катионообменника, в котором ионогенная группа (оловосодержащий якорь) не контактирует непосредственно с растворителем, а отделена от него привитым слоем. Можно ожидать высокой селективности таких носителей по отношению к катионам, обладающим разными коэффициентами диффузии в привитом слое.

Во-вторых, при взаимодействии с основаниями Льюиса меняется геометрия комплекса (олово из тетраэдрического четырехкоординированного превращается в октаэдрическое шестикоординированное), что в свою очередь может вызывать значительные изменения в структуре и свойствах привитого слоя. Это может влиять на сорбционные характеристики носителя.

Одним из методов, позволяющих исследовать соединения олова, является метод мессбауэровской спектроскопии. Этот метод весьма информативен и не требует введения дополнительных меток. Цель данной работы состояла в установлении химического состояния олова с помощью метода мессбауэровской спектроскопии на кремнеземах, химически модифицированных соединениями олова ( $\text{SnCl}_4$  и  $\text{PhSnCl}_3$ ).

### Экспериментальная часть

#### 1. Модифицирование

Получение кремнезема, модифицированного  $\text{SnCl}_4$ . Модифицирование проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником.

В колбу наливали сухой толуол (около 100 мл), добавляли 5,1 г силикагеля ( $S_{\text{уд}} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и 0,8 мл  $\text{SnCl}_4$ . Далее смесь нагревали до кипения и кипятили в течение двух суток. После модифицирования силикагель был разделен на 2 части. Первая часть была промыта толуолом, а за-

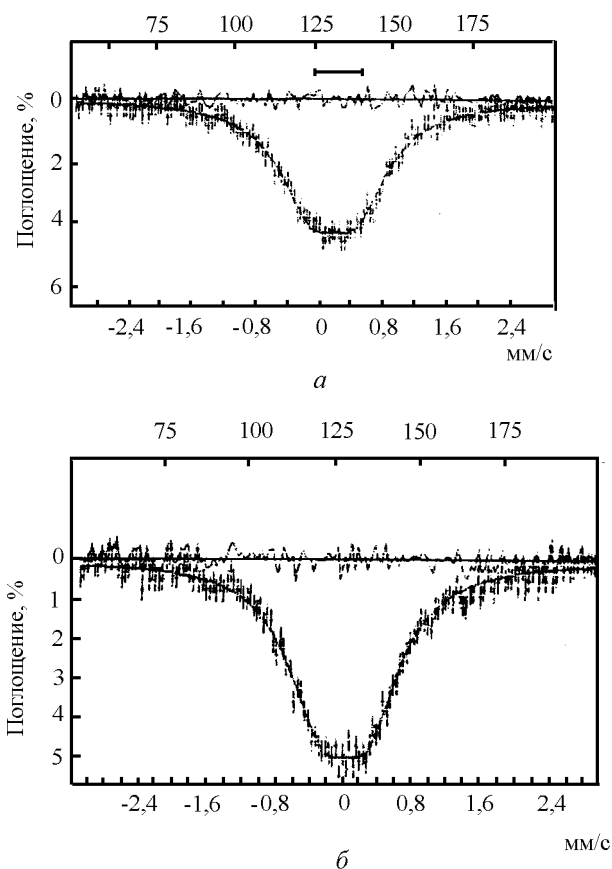


Рис. 1. Мессбауэровский спектр образца силикагеля, модифицированного  $\text{PhSnCl}_3$  и промытого: *a* – диоксаном, *б* – спиртом

\* Кафедра радиохимии.

тем 96%-м этанолом, вторая – последовательно абсолютированными толуолом и диоксаном.

*Получение кремнезема, модифицированного PhSnCl<sub>3</sub>.* Модифицирование проводили так же, как и в случае модифицирования при помощи SnCl<sub>4</sub>, но вместо SnCl<sub>4</sub> было взято 1,5 мл PhSnCl<sub>3</sub>, а масса модифицируемого силикагеля составила 5,01 г.

## 2. Получение мессбауэровских спектров образцов

Мессбауэровские спектры были получены на спектрометре электродинамического типа «Персей» с применением системы стабилизации движения при помощи лазерного интерферометра [1].

Измерения проводили при температуре жидкого азота на образцах, содержащих природную смесь изотопов. Источником являлся Ca<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub>. Обработку спектра проводили по программе минимизации квадратичного функционала [2].

### Обсуждение результатов

Из приведенных спектров (рис. 1–2) видно, что в процессе модифицирования олово хемосорбировалось на поверхности, и количество <sup>119</sup>Sn (около 8,6% в природной смеси изотопов) в исследованных образцах оказалось достаточным для снятия спектров.

Как известно, химический сдвиг линии мессбауэровского спектра определяет электронную плотность, создаваемую электронной оболочкой на ядре атома. Прямой вклад в электронную плотность на ядре создают только *s*-электроны. Влияние *p*-электронов происходит за счет эффектов экранирования, поскольку *s*- и *p*-электроны вне ядра имеют пересекающиеся области распространения. Это косвенное влияние на электронную плотность на ядре несравненно слабее при заполнении *p*-оболочки одним электроном по сравнению с действием дополнительного электрона на *s*-оболочке [3]. Квадратное расщепление линии спектра отражает наличие градиента элект-

### Характеристики мессбауэровских спектров полученных образцов

M*	<i>d</i> , мм/с	Δ <i>E</i> , мм/с	Γ, мм/с
SnCl <sub>4</sub> /спирт	0.07+/-0.01	1.16+/-0.03	2.03+/-0.08
SnCl <sub>4</sub> /диоксан	0.185+/-0.006	0.58+/-0.02	0.96+/-0.03
PhSnCl <sub>3</sub> /спирт	0.032+/-0.006	0.55+/-0.02	0.92+/-0.03
PhSnCl <sub>3</sub> /диоксан	0.181+/-0.007	0.58+/-0.02	0.96+/-0.03

\*Модификатор/растворитель, использованный для промывки.

рического поля на ядре, который дает информацию о симметрии зарядового распределения вокруг ядра.

Анализируя полученные спектры, можно заметить, что изомерные химические сдвиги и квадрупольные расщепления линии поглощения олова для силикагеля, модифицированного PhSnCl<sub>3</sub>, и силикагеля, модифицированного SnCl<sub>4</sub>, примерно равны. В то же время спектры PhSnCl<sub>3</sub> и PhSnOOH (рис. 3) отличаются от спектров полученных модифицированных кремнезёмов весьма значительно. Поэтому можно предположить, что в процессе модифицирования происходило деарилирование модификатора. Это предположение подтверждается результатами элементного анализа; углерод в полученном силикагеле практически отсутствует. На наш взгляд, деарилирование произошло из-за выделения хлороводорода в процессе модифицирования по уравнениям (1)–(4).

Следует, однако, отметить, что оловоорганические соединения RSnCl<sub>3</sub> не расщепляются соляной кислотой [4]. Поэтому можно предположить, что выделяющийся HCl и привитые атомы олова взаимодействовали с образованием значительно более сильных комплексных кислот:

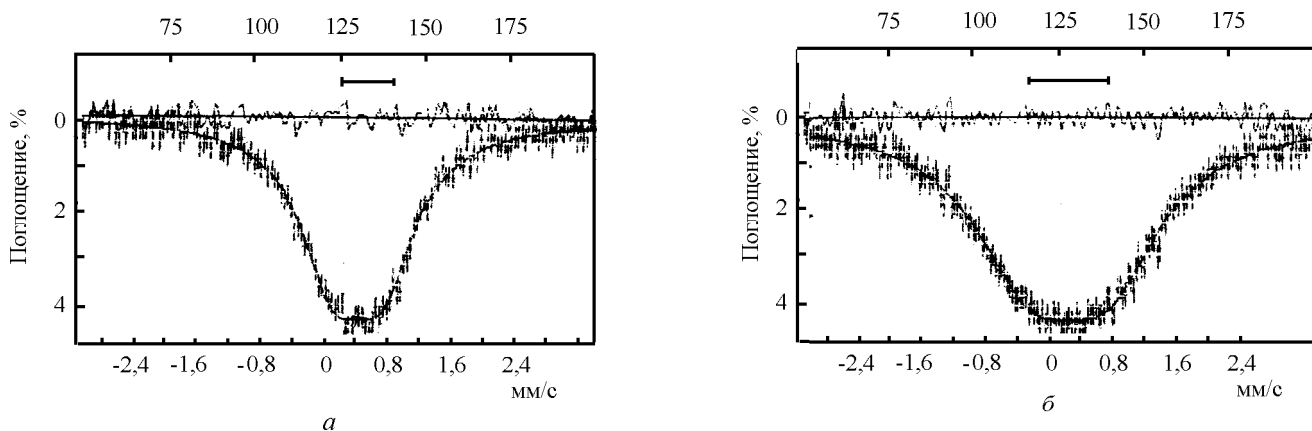
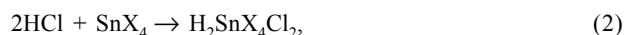
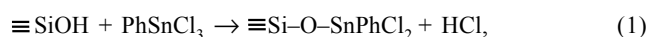


Рис. 2. Мессбауэровский спектр образца силикагеля, модифицированного SnCl<sub>4</sub> и промытого: *а* – диоксаном, *б* – спиртом

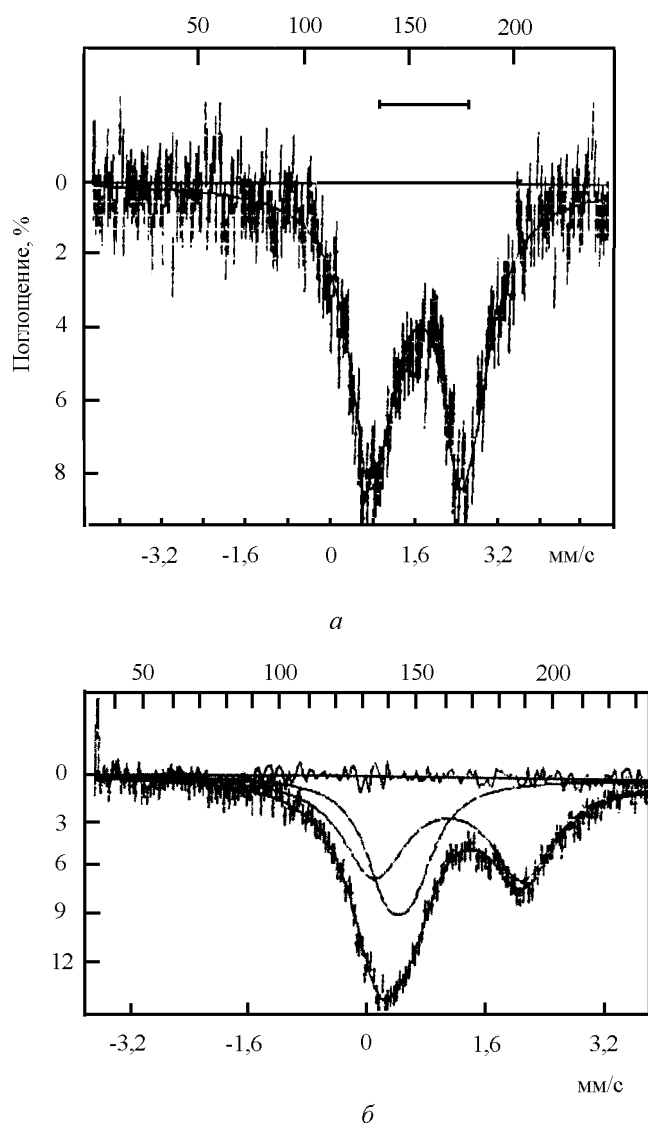
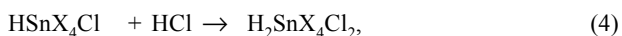
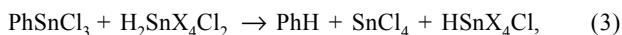


Рис. 3. Мессбауэровский спектр : а – PhSnCl<sub>3</sub>, б – PhSnOOH



где X = Ph, Cl.

По-видимому, именно они и разрывали связь Sn–C. Для успешного получения привитого слоя в этом случае следует брать в качестве модификаторов оловоорганические алкоксиды или пользоваться веществами, способными связывать HCl.

Сравнивая спектры модифицированных силикагелей, промытых разными растворителями, можно заметить, что

для силикагелей, промытых этанолом, химический сдвиг хемосорбированного олова отличается от последнего на силикагелях, промытых абсолютным диоксаном (таблица). Это, по всей видимости, связано с тем, что в процессе промывки образцов 96%-м спиртом происходит гидролиз остаточных группировок Sn–Cl. В то же время для олова, связанного с кислородсодержащими радикалами, характерен более низкий химический сдвиг по сравнению с оловом, связанным с атомами хлора [5]. Для образца SnCl<sub>4</sub>/спирт наблюдается также значительное уширение линии. Это может быть связано с неоднородностью привитого слоя полученного образца. Однако полученный результат требует дополнительного исследования.

Таким образом, доказана возможность применения метода мессбауэровской спектроскопии для изучения кремнезёмов, химически модифицированных соединениями олова. Снятие спектра возможно на небогатенной, природной смеси изотопов олова.

Показано, что образующиеся при модифицировании поверхностные группировки Sn–Cl сравнительно устойчивы и лишь медленно гидролизуются на воздухе. Гидролиз этих группировок происходит при промывке образцов растворителями, содержащими воду (например, 96% этанолом).

Показано, что в процессе модифицирования кремнезёма фенилоловотрихлоридом в отсутствие агентов, связывающих выделяющийся HCl, происходит разрыв связи Sn–C. Очевидно, для получения привитого слоя в этом случае в качестве модификаторов следует брать оловоорганические алкоксиды или пользоваться веществами, способными связывать HCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шамов А.И. Гамма-резонансный спектрометр. Авт. св. № 652803. 1978.
2. Брюгеман С.А., Арцыбашев Ю.А., Орлов С.В. Программа «Univet», версия 4.50. МНПП «MosTek», НИИ физики при РГУ. Ростов-на-Дону.
3. Flinn P.A. Moessbauer Isomer Shifts. / ed. G.K. Shenoy, F.E. Wagner. Amsterdam, 1978. P. 593.
4. Методы элементоорганической химии Ge Sn Pb / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.Н. Кочешкова. М., 1968.
5. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под. ред. В.И. Гольданского, Л.М. Крижановского, В.В. Храпова. С. 251.

Поступила в редакцию 22.10.98