

*О. В. Ларина, В. П. Смагин***Восстановление ионов серебра (I) в малополярных органических средах***O. V. Larina, V. P. Smagin***Recovery of Silver Ions (I) in Low-Polarity Organic Media**

Спектроскопическими методами исследовано восстановление ионов серебра (I) в малополярных органических средах. Выявлены особенности протекания процесса в зависимости от состава среды и температуры. Рассчитан температурный коэффициент взаимодействия трифторацетата серебра с кверцетином в среде этилацетата. Получены образцы полиметилметакрилата, модифицированного трифторацетатом серебра и продуктами его восстановления.

Ключевые слова: реакции окисления-восстановления в органических средах, восстановление ионов металлов в органических средах, восстановление ионов серебра (I) в малополярных органических средах, коллоидные растворы металлов, температурный коэффициент реакции, полиметилметакрилат, модифицированный серебром.

DOI 10.14258/izvasu(2013)3.2-39

Химический синтез является одним из распространенных методов получения наноразмерных частиц металлов, характеризующихся необычными физическими и химическими свойствами [1, с. 1350; 2, с. 92; 3, с. 115]. Его проведение связано с восстановлением ионов металлов. При создании необходимых условий в процессе синтеза образуются коллоидные растворы. Устойчивость, размер и распределение по размерам коллоидных частиц, направление их дальнейших преобразований зависят от многих факторов, среди которых важными являются свойства дисперсионной среды и температура. Проведение синтеза в малополярных органических средах позволяет получать металлосодержащие полимерные материалы высокой оптической прозрачности, в том числе синтезировать квантовые точки, закрепленные в твердых оптических матрицах [4–6]. Результат синтеза во многом определяется степенью изученности коллоидных систем и процессов, а также влиянием различных факторов на их протекание. Однако исследования окислительно-восстановительных процессов в малополярных органических средах с участием полярных соединений металлов, в том числе соединений серебра, весьма ограничены.

Цель данной работы заключалась в определении влияния состава органической среды и температуры

Recovery of silver ions (I) in low-polarity organic media was studied by spectroscopic method. The features of the process depending on the composition of the organic medium and temperature were discovered. Temperature coefficient of the interaction of silver trifluoroacetate with quercetin in ethyl acetate was calculated. The researchers produced samples of polymethylmethacrylate modified with silver trifluoroacetate and the products of its recovery.

Key words: oxidation-recovery reactions in organic media, reduction of metal ions in the organic media, colloidal solutions of metals, recovery of silver ions (I) in low-polarity organic media, reaction temperature coefficient, polymethylmethacrylate, modified with silver.

на восстановление ионов серебра (I) с образованием коллоидного раствора и модифицированного серебром полиметилметакрилата.

Исследование проведено в среде этилацетата, метилметакрилата и полиметилметакрилата в интервале температур от 293 К до 343 К. В работе использован трифторацетат серебра. Он синтезирован взаимодействием $\text{Ag}_2\text{O} \times n\text{H}_2\text{O}$ с трифторуксусной кислотой в водной среде с последующим выделением кристаллической соли [7, с. 1212]. Соль идентифицирована методом ИК спектроскопии [8; 9]. В качестве восстановителя использован кверцетин (ч, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, LASCHEMA) [10]. Модифицированный серебром полиметилметакрилат синтезирован радикальной полимеризацией метилметакрилата, содержащего растворенную соль серебра, в присутствии перекиси бензоила при 60 °С и 70 °С в блоке, аналогично [11].

ИК-спектр трифторацетата серебра зарегистрирован на фурье-спектрометре Infracum FT 801 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Электронные спектры поглощения растворов записаны на спектрофотометре Specord UV VIS в диапазоне 200–800 нм. Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения растворов измерена на спектрофотометре СФ-46 относитель-

но этилацетата. Калибровка фотометрической шкалы СФ-46 проведена по методике [12, с. 237].

Результаты и их обсуждение

Для исследования из исходных концентрированных растворов разведением приготовлены растворы трифторацетата серебра и кверцетина в этилацетате и в метилметакрилате концентрацией $4,00 \times 10^{-4}$ моль/л. Растворы трифторацетата серебра бесцветны. Концентрированные растворы кверцетина имели слегка желтую окраску. Окраска растворов не изменялась в течение длительного времени. При введении в растворы трифторацетата серебра растворов кверцетина, или наоборот, они постепенно приобретали розовую окраску. В электронных спектрах растворов наблюдалась полоса поглощения с максимумом 529 нм. Ее интенсивность увеличивалась с течением времени (рис. 1). Растворы становились красными (рис. 2). Данная спектральная полоса отнесена к поглощению коллоидных частиц элементарного серебра в растворе [10]. При увеличении температуры скорость изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения коллоидного раствора увеличивалась (таблица). Это со-

ответствовало увеличению скорости восстановления ионов серебра (I) и образования коллоидных частиц в растворе.

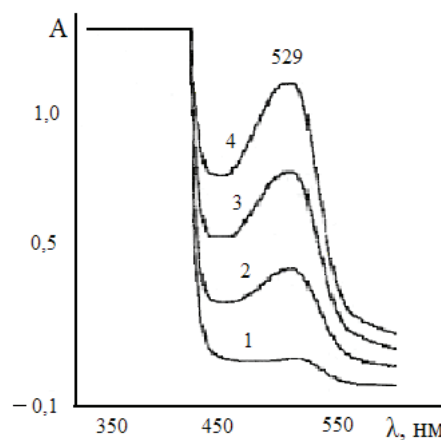


Рис. 1. Спектры поглощения системы $\text{CF}_3\text{COOAg} — \text{Qr} — \text{ЭА}$ относительно этилацетата, зарегистрированные через промежутки времени 6 мин, начиная с момента приготовления растворов соответственно, 1–4; $C_{\text{Ag}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Qr}} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л



Рис. 2. Раствор состава $\text{CF}_3\text{COOAg} — \text{Qr} — \text{ЭА}$ через различные промежутки времени после приготовления

Значения оптической плотности в максимуме полосы поглощения коллоидных растворов (529 нм) при различных температурах с течением времени после начала реакции и соответствующие температурные коэффициенты ($T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 40^\circ\text{C}$) для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} — \text{Qr} — \text{ЭА}$

Время, t, мин	Оптическая плотность, A_{529} , $T = 25^\circ\text{C}$	Оптическая плотность, A_{529} , $T = 30^\circ\text{C}$	Оптическая плотность, A_{529} , $T = 35^\circ\text{C}$	Оптическая плотность, A_{529} , $T = 40^\circ\text{C}$	Температурный коэффициент реакции, γ
2	0,020	0,025	0,030	0,050	1,8
5	0,075	0,120	0,170	0,300	2,5
10	0,190	0,310	0,640	0,680	2,3
13	0,330	0,420	0,850	0,800	1,8
19	0,440	0,580	1,00	1,00	1,7
25	0,550	0,700	1,10	1,30	1,8
30	0,650	0,800	1,20	1,40	1,7
35	0,700	0,880	1,30	1,50	1,7
Среднее значение температурного коэффициента реакции					$1,9 \pm 0,1$

Количественно изменение скорости химической реакции с изменением температуры, хотя и весьма приблизительно, характеризует температурный коэффициент реакции γ . В соответствии с правилом Вант-

Гоффа его рассчитывают по уравнению $\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ (1),

где v_1 и v_2 — скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно. Температурный коэффициент показывает во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры системы на 10 °С. Для большинства реакций при обычных температурах его величина изменяется в пределах от 2 до 4 [13, с. 314]. Исходя из этого рассчитан температурный коэффициент исследуемого процесса. Вместо скоростей реакции в формуле (1) использованы пропорциональные им значения оптических плотностей раствора в максимуме полосы поглощения коллоидных частиц элементарного серебра (529 нм), зарегистрированные при различных температурах системы. Полученные значения температурного коэффициента, соответствующие различному времени протекания реакции, приведены в таблице. Среднее значение температурного коэффициента реакции равно 2.

Подобное увеличение оптической плотности растворов в полосе поглощения 529 нм при комнатной температуре (23 °С) получено для системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{Q}_r - \text{MMA}$. В отсутствие кверцетина изменений окраски раствора при указанной температуре не зарегистрировано. При увеличении температуры наблюдалось покраснение растворов трифторацетата серебра в метилметакрилате в отсутствие кверцетина. Это, во-первых, указывает на восстановительный характер среды и, во-вторых, является дополнительным свидетельством того, что появление красной окраски растворов не является признаком образования комплексных соединений между трифторацетатом серебра и кверцетином. Дальнейшее увеличение температуры системы $\text{CF}_3\text{COOAg} - \text{MMA}$ приводило к разрушению коллоидного раствора с образованием грубодисперсной фазы элементарного серебра на дне сосуда и серебряного зеркала на его стенках.

Термическая полимеризация данной системы в блоке в присутствии перекиси бензоила привела к получению оптически прозрачных полимерных сте-

кол. Их окраска в зависимости от концентрации трифторацетата серебра в исходном растворе, температуры и времени полимеризации изменялась от коричневой до практически черной. Примеры спектров ряда образцов, зарегистрированных относительно образца немодифицированного ПММА сопоставимой толщины, приведены на рисунке 3. Спектральная полоса с максимумом 430 нм, согласно данным [14, с. 90], относится к поглощению частиц элементарного серебра размером 50–500 нм. Ее интенсивность возрастала с увеличением концентрации трифторацетата серебра в исходном растворе. Значительная ширина полосы объясняется большой дисперсностью образовавшихся в системе частиц серебра.

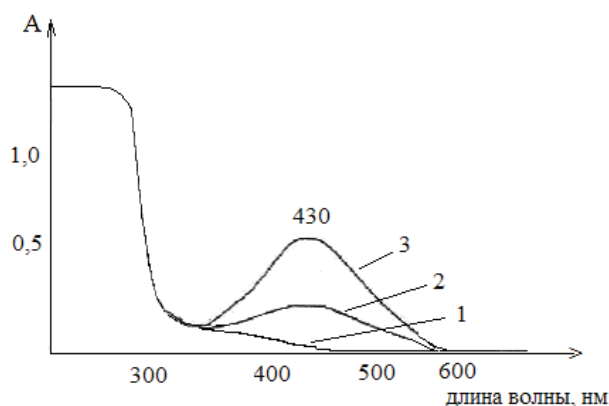


Рис. 3. Спектры поглощения полимерных образцов, 1 ~ 1 мм: 1 — ПММА; 2 — ПММА:Ag, $C_{\text{Ag}} \sim 0,01$ моль/л; 3 — ПММА:Ag, $C_{\text{Ag}} \sim 0,2$ моль/л

Таким образом, исследовано влияние температуры и состава органической среды на восстановление ионов серебра (I) в малополярных этилацетате, метилметакрилате и полиметилметакрилате. Рассчитан температурный коэффициент реакции в среде этилацетата. Получены полимерные образцы, содержащие трифторацетат серебра и продукты его восстановления, в частности элементарное серебро. Для получения полимерных образцов, содержащих "красное" серебро (красные растворы), чтобы исключить образование грубодисперсной фазы, следует применять «холодные» способы полимеризации, например, под воздействием УФ-излучения.

Библиографический список

1. Губин С.П., Кособудский И.Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. — 1983. — Т. LII, в. 8.
2. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Рос. хим. ж. (ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2008. — Т. LII, № 2.
3. Галкин М.В., Агеева Е.В., Недосекин Д.А. и др. Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 2010. — Т. 51, № 2.

4. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М., 2000.
5. Карасев В. Е., Петроченкова Н. В. Лантаноидсодержащие полимеры. — Владивосток, 2005.
6. Бирюков А. А. Одностадийный синтез дисперсий и нанокомпозигов CdS/полиакрилат с участием оптического облучения : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2010.
7. Смагин В. П., Фадин И. М. Взаимодействие трифторацетата серебра с кверцетином в малополярных органических средах // Журнал неорганической химии. — 2013. — Т. 58, № 9.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М., 1991.
9. Карпова Е. В. Синтез, строение и свойства фторзамещенных ацетатов меди (II) и серебра (I) в конденсированной и газовой фазах : дис. ... канд. хим. наук. — М., 2000.
10. Егорова Е. М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез, свойства и применение : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М., 2011.
11. Смагин В. П., Майер Р. А., Мокроусов Г. М., Чупахина Р. А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов / Патент СССР № 1806152 А3 // Б. И. — 1993. — № 12.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М., 1976.
13. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия / под ред. А. Г. Стромберга. — 6-е изд., стереотип. — М., 2006.
14. Анищенко Е. В., Лямина Г. В., Коршикова Н. М., Мокроусов Г. М. Влияние природы растворителя на процесс восстановления ионов металла в системе трифторацетат серебра — органический растворитель — метакриловый сополимер // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309, № 1.