

НАУКОВИЙ ВІСНИК

Ужгородського університету

ISSN 2414-0260

серія

ХІМІЯ

випуск №2 (38)

2017

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**НАУКОВИЙ ВІСНИК
УЖГОРОДСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ
СЕРІЯ «ХІМІЯ»**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ISSN 2414-0260

**Засновник і видавець: Державний вищий навчальний
заклад «Ужгородський національний університет»**

Виходить 2 рази на рік

Заснований у жовтні 1996 року

Випуск № 2 (38) 2017

Ужгород – 2017

УДК 54
Н 34



**Науковий вісник Ужгородського університету.
Серія «Хімія». 2017, Випуск № 2 (38)**

Збірник наукових праць друкує статті, які містять теоретичні та практичні результати в галузі хімічних наук, охорони навколишнього природного середовища, а також методики викладання хімії та екології у вищій школі. Публікуються також огляди сучасного стану важливіших наукових проблем у галузі хімії, огляди наукових конференцій, які відбулися в ДВНЗ «УжНУ», а також матеріали присвячені ювілеям.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Голова редколегії:	Чундак С.Ю. , доктор хім. наук, професор
Заступник голови редколегії:	Барчій І.Є. , доктор хім. наук, професор
Відповідальний секретар редколегії:	Сухарев С.М. , доктор хім. наук, професор
Члени редколегії:	Лендел В.Г. , доктор хім. наук, професор
	Переш Є.Ю. , доктор хім. наук, професор
	Гомонай В.І. , доктор хім. наук, професор
	Базель Я.Р. , доктор хім. наук, професор
	Поторій М.В. , доктор хім. наук, професор
	Балог Й.С. , доктор хім. наук, професор
	Голуб Н.П. , канд. хім. наук, доцент
	Студеняк Я.І. , канд. хім. наук, доцент
	Онисько М.Ю. , канд. хім. наук, доцент

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21056-10856Р від 07.11.2014 року (раніше КВ №7972 від 09.10.2003 року).

Збірник наукових праць «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія хімія» внесений у Список наукових видань, у яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт (Наказ МОН України № 261 від 06.03.2015 р.; Постанова Президії ВАК України № 1-05/4 від 14.10.2009 р.).

Рекомендовано до друку Вченою радою Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» (Протокол № 14 від 21.11.2017 року) та редакційно-видавничою радою університету (Протокол № 5 від 14.11.2017 року).

Адреса засновника та видавця: ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. тел. (03122) 33341, факс: (03122) 34202; *e-mail:* official@uzhnu.edu.ua

Адреса редакції:
88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця, 53/1
тел./факс (+3803122) 3-50-91; *e-mail:* f-him@uzhnu.edu.ua

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCES
OF UKRAINE**

**STATE HIGH EDUCATIONAL ESTABLISHMENT
«UZHGOROD NATIONAL UNIVERSITY»**

**NAUKOVIJ VÌSNIK UŽGORODS'KOGO
UNÌVERSITETU. Serîâ «Hîmîâ»
(Nauk. vîsn. Užgorod. unîv., Ser. Hîm.)**

***(SCIENTIFIC BULLETIN OF THE
UZHGOROD UNIVERSITY.
Series «Chemistry»)***

COLLECTION OF THE SCIENTIFIC WORKS

ISSN 2414-0260

**Founder and publisher: State High Educational
Establishment «Uzhhorod National University»**

Periodicity of 2 times per year

Founded in October, 1996

Issue № 2 (38) 2017

Uzhhorod – 2017

Scientific Bulletin of the Uzhgorod University.
Series «Chemistry». 2017, Issue № 2 (38)

Naukovij visnik Užgorods'kogo univèrsitetu.
Seriâ Himiâ. 2017, Issue № 2 (38)

Chief editor:

Deputy Chief editor:

Responsible secretary editor:

Members:

EDIT BY:

Chundak S., Prof., Dr. Sci. (Chem.)

Barchij I., Prof., Dr. Sci. (Chem.)

Sukharev S., Prof., Dr. Sci. (Chem.)

Lendel V., Prof., Dr. Sci. (Chem.)

Peresh E., Prof., Dr. Sci. (Chem.)

Gomonay V., Prof., Dr. Sci. (Chem.)

Bazel J., Prof., Dr. Sci. (Chem.)

Potorij M., Prof., Dr. Sci. (Chem.)

Balogh J., Prof., Dr. Sci. (Chem.)

Golub N., As. prof., Cand. Sci. (Chem.)

Studeniyak Ya., As. prof., Cand. Sci. (Chem.)

Onysko M., As. prof., Cand. Sci. (Chem.)

Certificate of state registration number KV 21056-10856R from 07.11.2014 (before KV 7972 from 09.10.2003).

Papers published in **Scientific Bulletin of the Uzhgorod University. Series «Chemistry»** are considered as publications suitable for Doctoral and PhD thesis (Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 06.03.2015, № 261; Decree of the Presidium of HAC of Ukraine from 14.10.2009, № 1.05/4).

Address of founder and publisher: SHEE «Uzhgorod National University», Pidgirna str. 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine. Tel.: (03122) 33341, fax: (03122) 34202; *e-mail:* official@uzhnu.edu.ua

Address of release editing's:

Fedencja str. 53/1, Uzhgorod, 88000, Ukraine
tel./fax (+3803122) 3-50-91; *e-mail:* f-him@uzhnu.edu.ua

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Є.О., викл.; Голуб Н.П., к.х.н., доц.; Гомонай В.І., д.х.н., проф.;
Козьма А.А., к.х.н., доц.; Баренблат І.О., к.х.н., доц.

ДОСЛІДЖЕННЯ АЛЮМОФОСФАТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46, e-mail: golub.nel@ukr.net

На сьогодні при використанні традиційної вуглеводневої сировини: нафти і природного газу основним у всьому світі й надалі залишається енергетичний напрям. Це обумовлено тим, що вони є основою паливно-енергетичних балансів всіх промислово розвинених країн. Аналіз літературних та статистичних даних свідчить, що Україна теж належить до держав світу, які мають значні запаси всіх видів паливно-енергетичної сировини, в тому числі і природного газу. Проте рівень та обсяги його видобутку є недостатніми. Водночас вітчизняна хімічна промисловість переважно зорієнтована на нафту та продукти її переробки в якості вуглеводневої сировини [1]. Порівняння кількісних характеристик газопереробних галузей у світі засвідчує, що частка України у світовій переробці газу досить незначна і становить лише 1,1%. Тому пошук і розробка сучасних ефективних шляхів переробки природного газу українських родовищ в цінні продукти з метою раціонального використання вітчизняних вуглеводневих ресурсів є особливо актуальною проблемою.

Аналіз хімічного складу родовищ природного газу на території України, реальний стан, та їх можливості свідчать про великі перспективи переробки всіх компонентів природного газу в цінні продукти та напівпродукти хімічної промисловості.

Тому це обумовлює розробку та створення нових високоселективних та активних каталізаторів для процесу перетворення легких вуглеводнів в цінні продукти: олефіни, спирти, альдегіди, карбонові кислоти тощо. Найбільш ефективно м'яке окиснення C_1 - C_4 -вуглеводнів протікає в присутності складних оксидних каталізаторів. Відповідно це потребує

ретельного вивчення їх складу та фізико-хімічних властивостей для наукового прогнозування та підбору каталізаторів [2].

Особлива роль в процесі парціального перетворення n-алканів належить активним центрам поверхні каталізатора [3, 4]. Вирішальний вплив на природу та особливості їх формування відіграють форми і характер зв'язку молекул води та гідроксильних груп в структурі каталізатора та на його поверхні. Особливості та специфіку їх утворення та водневого зв'язку дає змогу дослідити ІЧ-спектроскопічний метод аналізу.

Тому метою даної роботи було здійснити ІЧ-спектроскопічний аналіз синтезованих нових складних оксидних каталітичних систем типу $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ з різним вмістом оксидів алюмінію (Al_2O_3) та фосфору (P_2O_5).

Методика експерименту

Складні оксидні каталітичні системи типу $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ одержували шляхом сплавлення суміші оксиду алюмінію з ортофосфатною кислотою до 1073 К, згідно розробленої методики [5]. При цьому співвідношення вказаних оксидів в сухих зразках ($n = P_2O_5:Al_2O_3$ в мас.%) змінювали в інтервалі 0,27-1,39. Особливості формування структури та фізико-хімічні властивості одержаних алюмофосфатних каталізаторів вивчали за допомогою сучасних методів аналізу: РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопічного та хімічного методів аналізу. Інфрачервоні спектри каталізаторів реєстрували на спектрометрі «SPECORD IR-75» в інтервалі частот 4000-400 cm^{-1} з щільною програмою 2,0-2,5 cm^{-1} . Для ідентифікації ІЧ-спектрів використовували літературні джерела [6, 7].

Одержані результати та їх обговорення

Одержані експериментальні дані підтверджують, що всі синтезовані складні оксидні каталітичні системи типу

$x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ є твердими фазами білого кольору, які володіють великою хімічною та термічною стійкістю. Склад і позначення відповідних алюмофосфатних зразків приведені в табл. 1.

Таблиця 1. Склад та позначення синтезованих складних оксидних каталітичних систем типу $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$

№ з/п	Зразок	Співвідношення $n = \text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3$, мас. %
1	AlP-1	0,00
2	AlP-2	0,27
3	AlP-3	0,49
4	AlP-4	0,60
5	AlP-5	0,70
6	AlP-6	0,90
7	AlP-7	1,39

Результати аналізу одержаних складних оксидних каталізаторів типу $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ свідчать, що ІЧ-спектри синтезованих повітряно-сухих алюмофосфатів характеризуються інтенсивним поглинанням в області як валентних ($3460\text{--}3020\text{ см}^{-1}$), так і деформаційних ($2360\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) коливань ОН-груп молекул води в структурі зразків.

При цьому встановлено, що валентні та деформаційні коливання фосфат-іону в структурі складних фосфатних каталітичних систем типу $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ найбільше проявляються в продуктах дегідратації у вигляді чітких смуг в області $1110\text{--}350\text{ см}^{-1}$. Характерними проявами водневого зв'язку в коливальному спектрі води є низькочастотний зсув, зростання інтенсивності та розширення смуг валентних коливань О–Н-груп. Ці зміни в спектрі води служать своєрідним критерієм участі її молекул в утворенні водневого зв'язку. Водночас наявність утворених п'яти смуг поглинання (3460 , 3230 , 3050 , 1640 та 1440 см^{-1}) свідчать про енергетичну нерівноцінність молекул води, які входять до складу вихідних повітряно-сухих твердих фаз одержаних зразків [6-9]. Це дає змогу припустити можливість існування в структурі синтезованих алюмофосфатних каталізаторів трьох видів молекул кристалогідратної води, для яких характерні різні енергії водневого зв'язку [10].

Як відомо, водневий зв'язок виявляє особливий вплив на стан та характер води в

кристалогідратах, оскільки важко знайти гідрат, в якому молекули води не приймали б участь в його утворенні або з аніоном солі чи з молекулами води. Зокрема, така участь в утворенні водневого зв'язку з аніоном призводить до зменшення силової сталості О–Н зв'язку в структурі каталізатора. Водночас поляризуючу дію на воду виявляють також і катіони солі.

Аналіз одержаних експериментальних даних ІЧ-спектроскопічного аналізу свідчить, що в процесі термічної обробки синтезованих складних оксидних каталітичних систем типу $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ відбувається поступове зменшення інтенсивності смуг поглинання в області валентних та деформаційних коливань молекул води. Це призводить навіть до їх повного зникнення в продуктах термообробки. Прожарювання каталізаторів вище $T=973\text{ К}$ веде до повної дегідратації одержаних алюмофосфатів. При цьому утворюються ІЧ-спектри, типові для безводних фосфатів.

Складний характер спектрів всіх синтезованих алюмофосфатних каталізаторів і наявність кількох максимумів поглинання, які відповідають валентним виродженим коливанням ортофосфатного іону, обумовлений, ймовірно, перекручуванням самої структури тетраедру за рахунок сильних водневих зв'язків. Таке ускладнення спектру фосфат-іону, пов'язане із викривленням тетраедру в реальних кристалах та зниженням його симетрії,

можливе внаслідок однієї зі слідуєчих причин: низькою симетрією оточення; збуренням фосфат-іону молекулами води внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків; відповідною координацією фосфат-іону із катіонами Al^{3+} . При цьому енергія водневого зв'язку, що утворюється між молекулою води та аніоном солі, збільшується по мірі зростання протонно-акцепторної здатності самого аніону. Для ортофосфат-іону PO_4^{3-} вона складає близько 37,6 кДж/моль.

Тетраедричний ортофосфат-аніон PO_4^{3-} в даній серії складних оксидних систем, як і для інших досліджених фосфатів [11, 12], володіє значною протонно-акцепторною здатністю, і в гідратованих фосфатах можливе утворення досить міцних водневих зв'язків. Особливо при наявності в структурі гідрату координованих молекул води, оскільки взаємодія катіону і аніону може взаємно підсилувати один одного [13].

Значна величина розщеплення смуг частот поглинання вироджених типів коливань і велика інтенсивність заборонених по симетрії смуг оксоаніону можуть служити вказівкою на утворення координаційних зв'язків, так як відхилення від ідеальної геометрії ліганду в полі центрального атому при координації повинно бути більшим, ніж у випадку ненаправленого кристалічного поля чи воднево-місткового зв'язування. Також значне розширення смуг поглинання ν_3 та ν_4 PO_4^{3-} -іону може бути наслідком прояву водневих зв'язків між адсорбованими молекулами води та атаками Оксигену PO_4^{3-} -іону.

На основі одержаних даних можна зробити припущення, що при введенні в оксид алюмінію йонів фосфору утворюються поверхневі структури, які мають відмінну будову від інших систем. Це підтверджується і результатами ДТА і ДТГ-спектрів. Утворення таких поверхневих структур в складних оксидах сприяє збільшенню кислотності їх поверхні, а також зміні та зростанню каталітичної активності.

На основі результатів ІЧ-спектро-скопичного аналізу одержаних складних оксидних систем типу $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ за допомогою квантово-механічного методу Соколова розраховані величини енергії водневих зв'язків E_{H-Zv} між атомами

Гідрогену координованих молекул води та атомами Оксигену фосфатних груп. В результаті встановлено, що в ІЧ-спектрах повітряно-сухих зразків синтезованих алюмофосфатів спостерігається чітке довгохвильове зміщення $\nu(OH)$. Така картина свідчить про реалізацію водневого зв'язку [14]. Очевидно даний характер зміни енергії водневого зв'язку в дослідженому ряді оксидних каталізаторів зумовлений кількома причинами. Зокрема, зменшенням міцності зв'язку O-H, а відповідно і довгохвильовим зміщенням смуг поглинання валентних коливань координованих молекул води. Воно викликається як утворенням координаційного зв'язку $Me^{n+} \leftarrow O < \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$, так і водневого зв'язку $O-H \dots O=P \equiv$. При цьому, утворення обох видів зв'язку якісно призводить до однакового напрямку зсуву смуг поглинання $\nu(OH)$. Виникнення в ІЧ-спектрах дублету, розташованого в області 3000-3600 cm^{-1} може служити вказівкою, що координовані центральними атомами металу молекули води утворюють нерівноцінно навантажені два водневі зв'язки. З кількісної точки зору енергія цих зв'язків теж є різною. Зокрема енергія одного з видів H-зв'язку знаходиться в межах 30,37-31,63 кДж/моль зв'язок, а другого – в інтервалі 38,54-40,89 кДж/моль зв'язок. Це підтверджує наявність певних структурних відмінностей у будові досліджуваних поліедрів.

Таким чином, проведені ІЧ-дослідження синтезованих каталізаторів показали, що у спектрах синтезованих каталізаторів виявлені смуги, виникнення яких пов'язане з водою, що проявляється у вигляді $\nu(OH \dots O)$ і $\delta(NOH)$ груп. Саме наявність цих груп обумовлює більш високу каталітичну активність алюмофосфатного каталізатора К-6 в синтезованій серії складних оксидних каталітичних систем типу $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ в реакції парціального окиснення етану, порівняно з кристалічними структурами алюмофосфатів, одержаними при $T=1173$ К. Складні оксидні алюмофосфатні каталізатори, одержані в м'яких умовах і прожарені лише до $T=973$ К володіють більш високою кислотністю поверхні саме завдяки вказаній взаємодії води з активними центрами поверхні. Це призводить до утворення бренстедівських кислотних центрів, які

сприяють парціальному окисненню вуглеводнів, що повністю узгоджується з [2-5, 15-19].

Список використаних джерел

1. Бондаренко В.І., Варламов Г.Б., Вольчин І.А., Карп І.М. Енергетика: історія, сучасність і майбутнє. К.: Б.в., 2006. С. 299.
2. Голодец Г.И. Роль кислотных свойств поверхности в реакциях гетерогенного каталитического окисления. *Катализ и катализаторы*. 1980, 18, 66–75.
3. Гомонай В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алканов: *Автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.04, ИФХ АН УССР. Київ*, 1990.
4. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних катализаторах: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ*, 1996.
5. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science & Technology*. 1999, 17(5), 403–406.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: *Мир*, 1982. С. 160.
7. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: *Наука*, 1981. С. 247.
8. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: *Мир*, 1964. С. 462.
9. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: *Наука*, 1973. С. 209.
10. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: *Мир*, 1969. С. 35.
11. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Борко В.О., Баренблат І.О. Кінетичні закономірності парціального окиснення

нижчих вуглеводнів на фосфатних катализаторах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 34(2), 75–79.

12. Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Баренблат І.О. Особливості гетерогенного перетворення n-алканів на деяких складних оксидних катализаторах. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 29(1), 64–66.
13. Corbridge D.E. The infrared Spectra of some Inorganic Compounds. *J. Chem. Soc.* 1954, 2, 493–502.
14. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: *Наука*. 1984. С. 243.
15. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: *Мир*. 1973. С. 125.
16. Гомонай В.І., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Фактори, що впливають на утворення кисневмісних сполук при окисненні C₁-C₂-вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 30(2), 76–80.
17. Гомонай В.І., Голуб Є.О., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Механізм каталітичного окиснення C₁-C₂-вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2013, 30(2), 84–88.
18. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81–86.
19. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О., Козьма А.А. Дослідження механізму перетворення етану на деяких складних системах імпульсним методом. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2016, 36(2), 60–64.

Стаття надійшла до редакції: 10.11.2017.

RESEARCH OF ALUMINUM PHOSPHATIC CATALYSTS IR-SPECTROSCOPIC METHOD

Golub E.O., Golub N.P., Gomonay V.I., Kozma A.A., Barenblat I.O.

It has been established that infrared spectra of synthesized air-dry complex oxide catalytic systems of the type $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$ are characterized by intensive absorption in the region of valence and deformation oscillations of OH-groups of water molecules in the structure of samples. The calcination of catalysts above 973 K leads to complete dehydration with the formation of anhydrous phosphates. The calculated values of the energy of hydrogen bonds of the E_H between Hydrogen atoms of coordinated water molecules and oxygen atoms of phosphate groups.