

УДК: 541-145.4+541.18.04/049 +541.572.7

С.А. Кузнецова, Л.Н. Мишенина, В.В. Козик

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ АЦЕТИЛАЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – SbCl_3 и SnCl_4 – SbCl_3

При получении тонкопленочных материалов из пленкообразующих растворов особое внимание уделяется выбору исходных компонентов [1, 2]. Известно, что в водно-спиртовом и водном растворителях необходимо использовать соли вступающие в реакцию гидролиза и поликонденсации, так как именно эти процессы приводят к достижению пленкообразующей способности раствора [2–4]. Поведение солей в неводных растворителях изучается многими исследователями [5, 6], но процессы, отвечающие за пленкообразующую способность неводных растворов, в литературе мало изучены. Настоящее исследование является продолжением работы [7], в которой показана возможность получения высокоомных ($5 \cdot 10^3$ Ом), прозрачных в видимой области спектра ($T=92\%$) пленок SnO_2 – Sb_xO_y на стеклянных подложках из пленкообразующих ацетилацетонных растворов на основе хлоридов олова(II),(IV) и сурьмы(III).

Цель данного исследования – изучение состава и процессов, протекающих в ацетилацетонных растворах $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – SbCl_3 и SnCl_4 – SbCl_3 , отвечающих за их пленкообразующую способность.

Растворы № 1, № 2 готовили из хлоридов олова(II, IV) и сурьмы(III) в ацетилацетоне (Насас). Плотность используемого Насас марки хч составляла $0,9721$ г/см³, диэлектрическая проницаемость – $25,7$. Хлорид олова(IV) (хч), хлорида сурьмы(III) (чда) брали безводными. Хлорид олова(II) – кристаллогидрат (чда). Концентрации компонентов в растворах составляли: № 1 – $C_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ – $6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $C_{\text{SbCl}_3} = 0,22 \cdot 10^{-2}$ – $1,80 \cdot 10^{-2}$ моль/л; № 2 – $C_{\text{SnCl}_4} = 3,0 \cdot 10^{-2}$ – $12,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $C_{\text{SbCl}_3} = 0,22 \cdot 10^{-2}$ – $1,80 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Процесс растворения проводили при 333 К в термостате с обратным холодильником до глубокого потемнения раствора. В этих условиях Насас по отношению к солям ведет себя не только как растворитель, но и как лиганд. Состав растворов исследовали методами ИК- и УФ-спектроскопии. Спектры поглощения растворов снимали после их выдерживания в течение 1 и 5 суток при комнатной температуре на спектрофотометре ИКС-29 в области 400 – 2000 см⁻¹ и на спектрофотометре СФ-20 в области волновых чисел 220 – 340 нм относительно Насас. Сравнение частот колебаний проводили на основании литературных данных [8–10]. Изучение поведения растворенных веществ в неводных растворителях невозможно без оценки электростатических взаимодействий между молекулами растворителя и растворенным веществом [5]. Одним из основных источников сведений о межмолекулярных взаимодействиях в растворах является

вискозиметрическое исследование [11]. Вязкость растворов измеряли на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра $1,31$ мм, при температуре 298 К. По ее изменению во времени судили о временных интервалах химических процессов, протекающих в растворе. Взаимодействие в растворе описали количественно с помощью уравнения Джонса-Дола [12] используя концентрационную зависимость вязкости разбавленных растворов:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{C} + BC$$

(η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя; C – молярная концентрация; A и B – константы для данного раствора). Константы A и B , входящие в это уравнение, позволяют оценить вклад взаимодействия растворителя с растворенными ионами (B), а также взаимодействия между ионами (A). Эти константы определяются экспериментально из графика зависимости левой части равенства уравнения Джонса-Дола, приведенного к линейному относительно \sqrt{C} виду

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \frac{1}{\sqrt{C}} = A + B\sqrt{C}.$$

Значение коэффициента A определяется в точке пересечения с осью ординат, а угол наклона прямой линии равен B .

Для сравнения изучали поведение $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в Насас, SnCl_4 в Насас и SbCl_3 в Насас. Данные растворы были приготовлены тех же концентраций, что и растворы № 1, № 2. Для них снимали ИК спектры и определяли константы уравнения Джонса-Дола.

Так как пленкообразующие растворы часто являются коллоидными, для исследуемых систем проводили электрофорез. Измерения проводили в U-образной трубке, с использованием платиновых электродов и источника тока 4 В.

Частоты колебаний характеристических групп в ИК спектрах Насас, растворов № 1 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – SbCl_3 в Насас) и № 2 (SnCl_4 – SbCl_3 в Насас) и растворов $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в Насас, SbCl_3 в Насас, SnCl_4 в Насас, выдержанных сутки при комнатной температуре, представлены в таблице.

Анализ ИК спектров указывает на наличие в них колебаний $\text{C}=\text{O}$ групп ($\nu = 1725$ – 1683 см⁻¹) кетонной формы Насас, $\text{C}=\text{O}$ групп ($\nu = 1548$ – 1520 см⁻¹) енольной недиссоциированной формы Насас и полосы колебаний $\text{C}=\text{O}$ групп енольной формы диссоциированного Насас хелатной структуры ($\nu = 1480$ – 1500 см⁻¹). По сравнению с коле-

Отнесение основных частот колебаний характеристических групп в ИК области спектра Насас и растворов солей в Насас

Раствор/ Отнесение полос	Насас $\nu, \text{см}^{-1}$	SnCl_4 $\nu, \text{см}^{-1}$	SbCl_3 $\nu, \text{см}^{-1}$	$\text{SnCl}_2 \cdot \nu, \text{c}$ м^{-1}	№ 1 SnCl_2 - SbCl_3 $\nu, \text{см}^{-1}$	№ 2 SnCl_4 SbCl_3 $\nu, \text{см}^{-1}$
(ОН) -дифф. енол	3000–2500	2680	–	2580	2675	2680
(C=O) кетон	1715	1725	1715	1725	1747, 1683	1754, 1683
(C=O) + (C=C) енол	1510	1540	1534	1548	1520	1516
(C=O) + (C=C) хелат	1480	–	1481	–	1493	1496
(C-OH) + (CH ₃)	1380 1280	1364 1310 1254	1365 1310 1257	1361 1300 1251	1400 1362 1251	1405 1362 1256
(C-O) + (C-C)	1194 925	1173 1018 970 933	1170 1019 976 934	1170 966	1174 966	1174 925
π (CH)	810	807	806	798	792	799
Деформация кольца + (M-O)	658 539	666 564 553	673 563 546	668 545 510	575 549	580 549

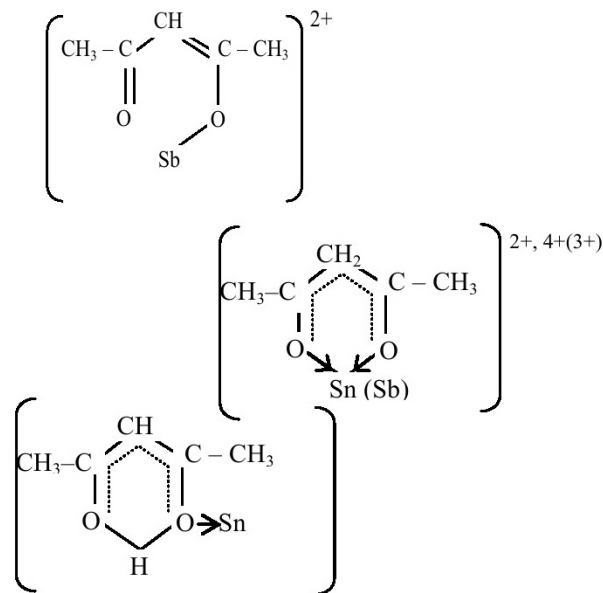
баниями данных групп в Насас наблюдается их смещение в высокочастотную область. В спектрах растворов солей также присутствуют колебания связей M–O (Sn–O и Sb–O). Это свидетельствует о комплексообразовании Насас с солями $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 и SbCl_3 через атом кислорода.

Отсутствие диффузионной полосы поглощения ОН группы енольной формы ацетилацетона и наличие полосы колебания (C=O)+(C=C) хелата ($\nu = 1481 \text{ см}^{-1}$) в ацетилацетоновом растворе SbCl_3 указывают на образование комплексной частицы с сурьмой с ацетилацетонат ионом. Так как в спектре этого раствора наблюдаются колебания кетонных групп ацетилацетона ($\nu = 1715 \text{ см}^{-1}$), ион Sb^{3+} связан с ацетилацетоном и кетонной формой. На основании этого, комплексную частицу в ацетилацетоновом растворе SbCl_3 можно представить как $[\text{Sb}(\text{аас})_n(\text{Насас})_m]^{(3-n)+}$.

В ИК-спектрах растворов $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в Насас и SnCl_4 в Насас присутствуют колебания диффузионных полос поглощения ОН групп ($\nu = 2580$; 2680 см^{-1} , соответственно), колебания кетонной и енольной форм ацетилацетона (таблица). Следовательно, ионы Sn^{4+} , Sn^{2+} в ацетилацетоновом растворе координируются недиссоциированной енольной и кетонной формами ацетилацетона с образованием комплексных частиц $[\text{Sn}(\text{Насас})_x]^{2+(4+)}$.

В ИК-спектрах растворов № 1 и № 2 наблюдаются колебания связанного ацетилацетона всех форм, но так как только сурьма образует комплексные частицы хелатной структуры с диссоциированным ацетилацетоном, то составы выше-

указанных растворов представляют собой комплексные соединения, где комплексные частицы имеют следующее строение:



Такое строение комплексных частиц в растворе подтверждается и спектрами поглощения исследуемых систем в УФ-области. Из рис.1 видно, что оба раствора № 1 и № 2 в УФ-области имеют один широкий максимум поглощения при длинах волн 270–275 нм и более выраженный максимум поглощения при 290 нм.

Согласно литературным данным [9, 10, 13], первая полоса поглощения вызвана π - π^* переходом Насас и характеризует его кето-енольное рав-

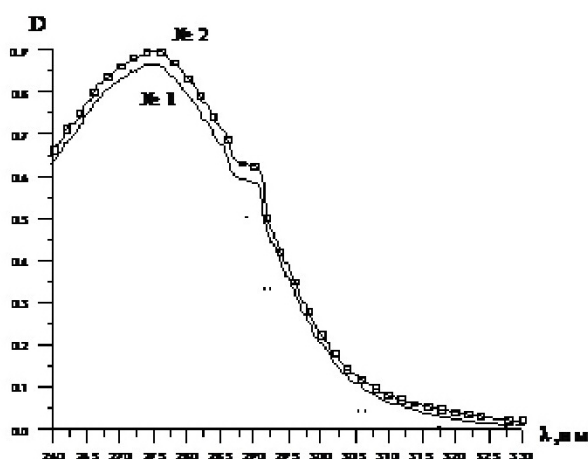


Рис. 1. Спектр поглощения растворов 1 и 2 в УФ-области

новесие с недиссоциированной енольной формой. Вторая полоса поглощения при 290 нм обусловлена $\pi-\pi^*$ переходом диссоциированной енольной формы ацетилацетона (асас $^-$). ИК-, УФ-спектры этих же растворов через 5 суток не изменяются. Однако вязкость растворов отличается, что свидетельствует о взаимодействии растворителя с растворенными веществами [2].

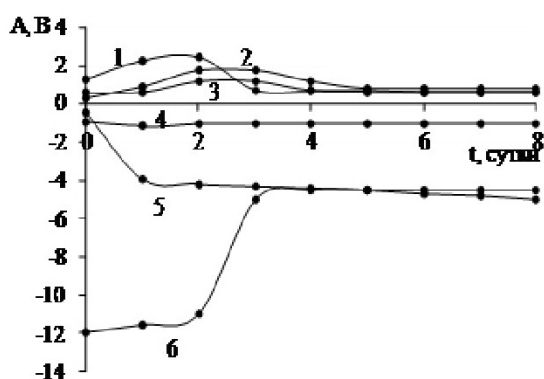


Рис. 3. Изменение констант A и B уравнения Джонса-Дола: константа A—1) $SbCl_3$ –Насас, 2) № 1, 3) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ –Насас; Константа B—4) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ –Насас, 5) № 1, 6) $SbCl_3$ –Насас

Ход кривых временных зависимостей вязкости всех исследуемых растворов разных концентраций для каждого из систем в рамках одной схож. Кривая вязкости раствора $SbCl_3$ –Насас (рис. 2, кривая 1) имеет один максимум на вторые сутки его выдерживания при комнатной температуре.

Далее происходит снижение вязкости и к 6–7 суткам её значение стабилизируется. Значения констант A и B (рис. 3), а также их изменение во времени, свидетельствуют о том, что рост вязкости обусловлен в большей степени электростатическим взаимодействием между комплексными

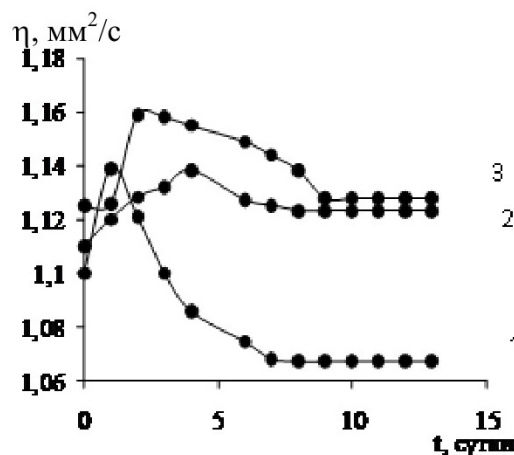


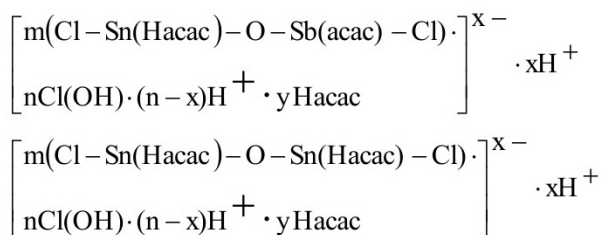
Рис. 2. Изменение вязкости ацетилацетоновых растворов во времени: 1– $SbCl_3$ ($C_{Sb^{3+}} = 0,045$ моль/л), 2– $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ($C_{Sn^{2+}} = 0,03$ моль/л), 3–№ 1 ($C_{Sb^{3+}} = 0,045$ моль/л, $C_{Sn^{2+}} = 0,03$ моль/л).

ионами, ионами хлора (кривая вязкости подобна кривой изменения константы A (рис. 3, кривая 1).

Константа B (кривая 6) имеет отрицательное значение во всем временном интервале. Это указывает на то, что в растворе происходит разрушение структуры растворителя [12] под действием электрических полей ионов.

Кривая вязкости (рис. 2, кривая 2) раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в Насас характеризуется одним максимумом. Согласно изменению значений констант A (рис. 3, кривая 3), (константа B практически не изменяется во времени, кривая 4) процессы, протекающие в данной системе, подобны процессам в растворе $SbCl_3$ –Насас. Аналогичное наблюдается и в растворе № 1, где одновременно присутствуют $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и $SbCl_3$ (рис. 2, кривая 3; рис. 3, кривая 2). Однако значение константы A, по сравнению с раствором $SbCl_3$ –Насас, имеет меньшее значение, что свидетельствует о снижении электростатического взаимодействия ионов при добавлении $SnCl_2$ в раствор.

Следовательно, раствор № 1 формируется во времени за счет электростатического взаимодействия сольватированных ионов хлора, комплексных ионов $[Sn(Насас)_x]^{2+}$, $[Sb(асас)_n]^{(3-n)+}$ и приходит в состояние равновесия через 8 суток (вязкость к этому времени стабилизируется). По данным электрофореза этот раствор является коллоидным и состоит из отрицательно заряженных частиц, образование которых возможно и приводит к разрушению структуры растворителя. Так как исходная соль $SnCl_2$ в растворе № 1 водная, то комплексные частицы $[Sn(Насас)_x]^{2+}$ с $[Sb(асас)_n]^{(3-n)+}$ могут быть гидролизованы и участвовать в реакции поликонденсации. Исходя из этого, предположительный состав и строение мицелл можно записать следующим образом:



Данный раствор неустойчив во времени. При концентрации $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,12 моль/л на пятые сутки из него выпадает осадок белого цвета. Ход кривых изменения вязкости раствора SnCl_4 в *Hacac* (рис.4, кривая 2) имеет не только максимум на 3 сутки, но и минимум на 1 сутки после его приготовления.

Кроме того, отличием данного раствора от вышеуказанных является то, что для него характерно положительное значение константы *B* (рис. 5, кривая 1), которое свидетельствует о большем вкладе в изменение вязкости совместного действия сольватации ионов и ориентационной поляризации *Hacac* [12]. При этом возрастает эффективный размер сольватированного комплексного иона $[\text{Sn}(\text{Hacac})_x]^{4+}$, что и приводит к росту вязкости. В сравнение с ионами Sn^{2+} ($r = 1,07\text{\AA}$) и Sb^{3+} ($r = 0,9\text{\AA}$) ион Sn^{4+} имеет больший заряд и меньший радиус ($r = 0,67\text{\AA}$) и поэтому больше склонен к

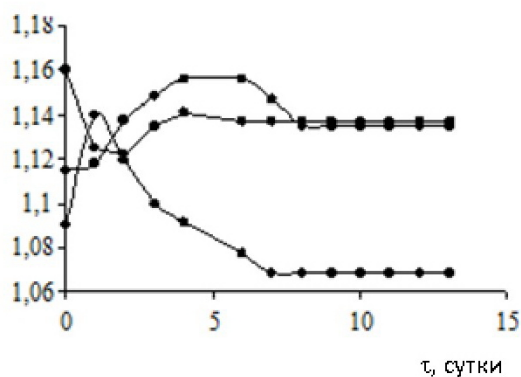


Рис. 4. Изменение вязкости ацетилацетоновых растворов во времени: 1 — SbCl_3 ($C_{\text{Sb}^{3+}} = 0,045$ моль/л), 2 — SnCl_4 ($C_{\text{Sn}^{4+}} = 0,03$ моль/л), 3 — № 2 ($C_{\text{Sb}^{3+}} = 0,045$ моль/л, $C_{\text{Sn}^{4+}} = 0,03$ моль/л).

сольватации [12].

Снижение же вязкости в первые сутки вероятно связано с уменьшением константы *A* (рис. 5, кривая 3). Далее она возрастает и стабилизируется в течение 5–6 суток. Исходя из вышесказанного, следует, что на начальном этапе (0–1 сутки) изме-

нение вязкости обусловлено ослаблением взаимодействия между растворёнными ионами, а дальнейший ее рост — ориентационной поляризацией растворителя. В растворе № 2 изменение вязкости (рис. 4, кривая 3) согласуется с изменением констант *A* и *B* (рис. 5, кривые 2, 4). При сравнении значений константы *B* данного раствора со значениями константы *B* раствора SnCl_4 в *Hacac* видно, что в № 2 они отрицательные. Несмотря на высокую степень сольватации комплексных ионов Sn^{4+} , ионы $[\text{Sb}(\text{acac})_n]^{(3-n)+}$ вызывают деполимеризацию молекул растворителя *Hacac*. Максимальное значение константы *A* к 4 суткам согласуется с максимальным значением вязкости, её уменьшение также приводит к снижению вязкости раствора № 2. Однако, между 6–9 сутками происходит уменьшение константы *A* и рост константы *B*, вязкость же остаётся постоянной. Возможно, в данном случае деполимеризация *Hacac* компенсируется взаимодействием растворенных ионов в растворе. По результатам электрофореза этот раствор не является коллоидным, он устойчив во времени.

Проведенные исследования показали, что пленкообразующая способность раствора на основе $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{SbCl}_3$ достигается за счет процессов гидролиза, поликонденсации комплексных

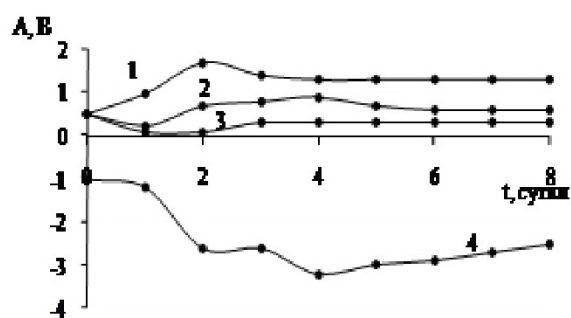


Рис. 5. Изменение констант *A* и *B* уравнения Джонса-Дола: константа *B* — 1) SnCl_4 –*Hacac*, 4) № 2; константа *A* — 2) № 2, 3) SnCl_4 –*Hacac*.

частиц с образованием отрицательно заряженных частиц, которые со временем разрушаются. За пленкообразующую способность раствора на основе $\text{SnCl}_4-\text{SbCl}_3$ отвечают процессы электростатического взаимодействия комплексных ионов и ионов хлора в растворе ацетилацетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений / Верещагин В.И. [и др.] — Томск: ТГУ, 2002. — С. 224–241.
2. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. — Л.: «Химия», 1971. — 199 с.

3. Kozik V.V., Khalipova O.S., Kuznetsova S.A., Ivanov V.K., and Academician Tret'yakov Yu.D. Production of $\text{CeO}_2 - \text{SiO}_2$ Thin Composite Films // *Doklady Chemistry*, 2012. – Vol. 444, Part 1. – pp. 120–123..
4. Гапоненко Н.В. Синтез и оптические свойства пленок, сформированных золь-гель методом в мезопористых матрицах // *Журнал прикладной спектроскопии*, 2002. – Т. 69, № 1. – С. 5–21.
5. Остроушко Н.А., Калугине О.Н. Вязкость растворов хлорида кадмия и никеля в метаноле в интервале температур 25-55 °С // *Вісник Харківського національного університету*, 2005. – № 669, Хімія. Вип. 13(36). – С. 175–183.
6. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах, М.: Мир, 1984. – 256 с.
7. Кузнецова С.А., Малиновская Т.Д., Сачков В.И. Влияние структуры комплексных частиц в пленкообразующем растворе на структуру и свойства пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ // *Известия ТПУ*, 2004. – Т. 307, № 2. – С. 105–108.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 297 с.
9. Казичина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. Школа, 1971. – 241 с.
10. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β-дикетоны. М.: Наука, 1986. – С. 23.
11. Полуместная К.А., Федосова А.А., Бобрешова О.В. Оценка ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в кислых и щелочных растворах глицина по величинам коэффициентов уравнения Джонса-Дола // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2008. – Т. 8, Вып. 1. – С. 123–128.
12. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. – 595 с.
13. Строение и таутомерные превращения дикарбонильных соединений / Нейланд О.Е. [и др]. Рига: Зинатне, 1991. – С. 171 – 174.

□ Авторы статьи:

Кузнецова
Светлана Анатольевна,
к.х.н., доцент каф. неорганической
химии ТГУ
Email: onm@xf.tsu.ru

Мишенина
Людмила Николаевна,
сотр. каф. Неорганической
химии ТГУ .
Email: lnm@xf.tsu.ru

Козик
Владимир Васильевич,
д.т.н., профессор, зав. каф.
неорганической химии ТГУ.
Email: vkozik@mail.ru