

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 54-31:546.76:546.47:544.723

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-270-277>

Поступила в редакцию 10.02.2021

Received 10.02.2021

Е. А. Шапорова¹, А. А. Жукова¹, А. К. Баев¹, А. Ю. Сидоренко²

¹Белорусская государственная академия авиации, Минск, Беларусь

²Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ХРОМА(III)

Аннотация. Проведено исследование природы и количества кислотно-основных центров на поверхности оксида хрома(III), полученного осаждением из водного нитратного раствора. Определено, что основной вклад в кислотность образцов вносят основные центры Льюиса, присутствуют также различные по кислотности центры Бренстеда. Проведен анализ структурных особенностей поверхности оксидов хрома, цинка и двойных систем Cr(III)–Zn(II) по результатам рентгенофазового анализа оксидов и термоллиза соответствующих гидроксидов. На основании этого прогнозируется возможность получения наноразмерных катализаторов на основе оксидно-гидроксидных систем хрома с рядом 3d-металлов, получаемых в процессе полиядерного гидроксокомплексообразования.

Ключевые слова: оксид хрома(III), кислотно-основные характеристики поверхности, активные центры Бренстеда и Льюиса, индикаторный метод, наноразмерные катализаторы

Для цитирования. Кислотно-основные свойства поверхности оксида хрома(III) / Е. А. Шапорова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 270–277. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-270-277>

E. A. Shaporova¹, A. A. Zhukova¹, A. K. Baev¹, A. Yu. Sidorenko²

¹Belarusian State Academy of Aviation, Minsk, Belarus

²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

ACID-BASIC PROPERTIES OF A CHROMIUM(III) OXIDE SURFACE

Abstract. The article is devoted to the study of the nature and number of acid-base centers on the surface of chromium(III) oxide obtained by precipitation from an aqueous nitrate solution. The curve of the distribution of the number of acid-base centers of the samples is plotted depending on the indicator of the ionization constant of indicators. It was determined that the main Lewis centers make the main contribution to the acidity of the samples; there are also Bronsted centers of different acidity. A comparative analysis of the structural features of the surface of oxides of chromium, zinc and binary systems Cr(III)–Zn(II) was carried out according to the results of X-ray phase analysis of oxides and thermolysis of the corresponding hydroxides. Based on this, the possibility of obtaining nanosized catalysts based on oxide-hydroxide systems of chromium with a number of 3d-metals obtained in the process of polynuclear hydroxocomplexation is predicted.

Keywords: chromium(III) oxide, acid-base characteristics of the surface, active Bronsted and Lewis centers, indicator method, nanoscale catalysts

For citation. Shaporova E. A., Zhukova A. A., Baev A. K., Sidorenko A. Yu. Acid-basic properties of a chromium(III) oxide surface. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 3, pp. 270–277 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-270-277>

Введение. Катализаторы имеют важное значение в процессах нефтехимии, переработки биомассы и других химических процессах. Каталитическими являются около 90 % всех технологий производства химической продукции, создание новых каталитических систем обеспечивает технический прогресс в важнейших отраслях промышленности. В связи с этим вопросу создания селективных каталитических систем и других материалов специального назначения, сохраняющих свои характеристики в различных, в том числе высокотемпературных, условиях эксплуатации, посвящено значительное количество работ [1–3].

В практике использования и катализаторов, и сорбентов одним из важных моментов является получение развитой пористой структуры и значительной величины удельной поверхности [4], а также способ нанесения каталитически активного вещества на поверхность. В этом плане перспективным носителем являются галлуазитовые нанотрубки, являющиеся природным глинистым

сыр'ем, характэрызуюцца развітой паверхняй і вызначанымі кіслотна-асновнымі ўласцівасцямі [5]. Так, прыродныя алюмосілікатныя нанатрубкі маюць каталітычную актыўнасць у кіслотна-асновных і акіслітэльна-восстанавітэльных рэакцыях. Напрыклад, яны могуць быць выкарыстаныя ў кіслотна-каталізаванай кандэнсацыі прыроднага ўглеводарада 2-карэна з альдэгідамі для сінтэзы гетэроцыклічных злучэнняў з нейрапротэктарнай актыўнасцю [5]. Вялікая плошча паверхні нанатрубок можа павялічыць іх актыўнасць і селектыўнасць хімічных рэакцый, што абумоўлівае актуальнасць даследаванняў па стварэнні гетэрагенных каталізатараў на іх аснове.

Стварэнне гідроксида-аксідных слаёў у ходзе асаджэння гомо- і гетэраядэрных гідроксида-акумулятаў розных 3d-элементаў на паверхню алюмосілікатных нанатрубок дазволіць павялічыць тэхналагічнасць, экалагічную бяспекасць і эканамічную эфектыўнасць працэсу атрымання каталізатараў.

Абразаванне гомо- і гетэраядэрных гідроксида-акумулятаў у вадных растворах, змяшчаючых іоны Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , паказана намі раней [6]. Гідроксида-акумулятаў іонаў Cr^{3+} у вадных растворах, у тым ліку з іонамі іншых 3d-элементаў, і пераход дымэрных, трымэрных і тетрамерных гідроксида-акумулятаў у склад асадка, яго структура і ўласцівасці разглядаюцца ў працах [8, 9]. Структура абразуючыхся гідроксида-аксідных індывідуальных і двайных сістэм, фарміруючыхся з адпаведных вадных раствораў пры павышэнні pH, таксама была даследавана [10]. Вынікі, атрыманыя з дапамогай ІК-спектраскопіі, дыферэнцыяльна-тэрмічнага, рэнтгенафазавага і хімічнага аналізу, сведчаюць аб магчымасці нізкатэмпературнага сінтэзу шпінэлі $ZnCr_2O_4$ і яе цвёрдых раствораў з ZnO . Актыўнасць стэхіямэтрычнай шпінэльнай фазы ў вобласці больш нізкіх тэмператур пры выкарыстанні хром-цынковых аксідных сумесей у якасці каталізатараў пры сінтэзе метанала па параўнанню з сумесцю аксіднаў паказвае на актуальнасць даследавання такіх сістэм [11]. Явіста, што ў каталізе хімія паверхні мае рашаючае значэнне, таму вызначэнне ўласцівасцяў такой паверхні з'яўляецца вельмі актуальным.

Настоящая работа посвящена исследованию донорно-акцепторных свойств поверхности оксида хрома(III), полученного из нитратного водного раствора осаждением предварительно образовавшихся полиядерных гидроксида-акумулятаў [7, 10]. Даследаванне кіслотна-асновных характэрыстык, законамернасцей іх змянення ў залежнасці ад знешніх фактараў дазволіць углыбіць прадставленні аб прыродзе і структуры актывных цэнтраў, прыблізіцца да разумення іх узаемасвязей з механізмам рэакцый, пратэкаючых на паверхні, выявіць законамернасці змянення кіслотнасці ў залежнасці ад умоў атрымання і складу матэрыялаў, вызначыць магчымасць атрымання гідроксида-аксідных слаёў на аснове хрома(III) на паверхні алюмосілікатных нанатрубок.

Метадыка эксперымента. Сінтэз гідроксида $Cr(III)$ праводзілі шляхам павольнага прыбавлення да пачатковага 1 М раствора нітратна металу ў час 60 хвілін пры пастаянным перамяшчванні 1 М раствора $NaOH$ ў стэхіямэтрычным колькасці, неабходным для поўнага асаджэння іонаў металу ў выглядзе гідроксида. Атрыманую суспензію гомогенізавалі ў час 5 хвілін і адфільтравалі пад вакуумам, многіхразова прамываючы дыстыліраванай вадой і спіртамі (канчаточная прамывка) да адмоўнай рэакцыі на NO_3^- -іоны ў фільтрате. Атрыманыя зразкі высушвалі ў тэрмастаце пры 25 °C да пастаяннага масы. Аксід $Cr(III)$ атрымалі тэрмалізу гідроксида пры тэмпературах да 450 °C [10].

Распаўсюджэнне на паверхні аксідна хрома кіслотна-асновных цэнтраў Брэнстэда і Льюіса па сіле і колькасці даследавалася спектрофотаметрычным метадом з дапамогай набору індыхатараў, праяўляючых кіслотна-асновныя ўласцівасці ў дыяпазоне значэнняў pH ад 4,4 да 17,2 [12].

Вынікі даследаванняў і іх абсуджэнне. Выкарыстаная метадыка даследавання кіслотна-асновных ўласцівасцяў паверхні дазволіла выканаць колькасны вызначэнне сумарнай кіслотнасці па Льюісу і Брэнстэду з дыферэнцыяцыяй рэакцыйных цэнтраў па тыпу і сіле ў залежнасці ад pK_a прымяняемага індыхатара. Вынікі прадставлены ў табл. 1. Знак “–” адпавядае аднапраўленаму змяненню D_1 і D_2 адносна D_0 , г. е. D_1 і $D_2 < D_0$ ці D_1 і $D_2 > D_0$. Знак “+” адпавядае разнопраўленаму змяненню D_1 і D_2 адносна D_0 , г. е. $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ ці $D_1 < D_0$, $D_2 > D_0$.

Т а б л и ц а 1. Результаты экспериментального изучения кислотно-основных свойств поверхности оксида хрома

T a b l e 1. Results of the experimental study of acid-base properties of the chromium oxide surface

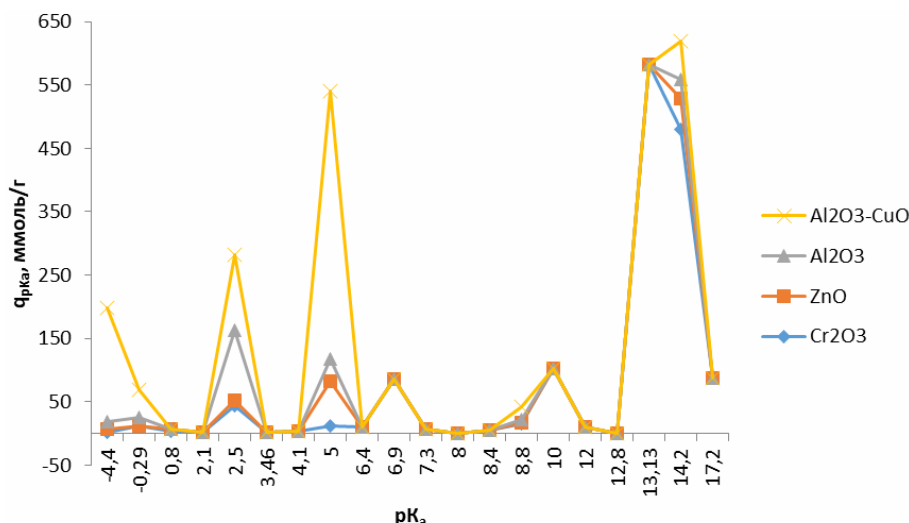
Наименование индикатора	pK_a	λ_{\max} , нм	C_{ind} , моль/мл	V_{ind} , мл	D_0	a_1 , г	D_1	a_3 , г	D_2	$q(pK_a) \times 10^4$
2,4-Динитроанилин (ДНА)	- 4,4	340	0,928	0,5	0,608	0,02	0,622	0,02	0,618	1,526
о-нитроанилин (ОНА)	-0,29	410	0,838	0,5	0,312	0,02	0,317	0,02	0,336	12,758
Кристаллический фиолетовый (КФ)	+ 0,80	580	0,205	0,2	0,314	0,02	0,266	0,02	0,199	4,481
Фуксин (основной) (Ф-Н)	+ 2,1	540	0,173	0,2	0,134	0,02	0,144	0,02	0,157	1,552
Метанитроанилин (МНА)	+2,5	340	0,623	0,5	0,076	0,02	0,074	0,02	0,095	44,211
Метилловый оранжевый (МО)	+ 3,46	460	0,179	0,5	0,319	0,02	0,331	0,02	0,332	41,407
Бромфеноловый синий (БФС)	+ 4,10	590	0,307	0,2	0,863	0,02	0,744	0,02	0,830	3,059
Метилловый красный (МК)	+ 5,0	430	0,119	1,0	0,111	0,02	0,093	0,02	0,117	12,865
Бромкрезоловый пурпур (БКП)	+ 6,4	540	0,149	0,2	0,114	0,02	0,040	0,02	0,115	9,803
о-нитрофенол (ОНФ)	+6,9	280	0,899	1,0	0,281	0,02	0,311	0,02	0,257	86,477
Бромтимоловый синий (БТС)	+ 7,3	430	0,260	0,5	0,201	0,02	0,215	0,02	0,163	7,761
Феноловый красный (ФК)	+ 8,0	430	0,173	0,5	0,312	0,02	0,325	0,02	0,327	0,288
м-нитрофенол (МНФ)	+ 8,4	280	0,899	0,5	0,203	0,02	0,231	0,02	0,243	5,911
Тимоловый синий (ТС)	+ 8,8	430	0,296	0,3	0,200	0,02	0,216	0,02	0,209	15,750
Фенол (Ф-Л)	+ 10,0	270	0,212	2,0	0,169	0,02	0,161	0,02	0,247	101,775
Тропеолин О (ТО)	+ 12,0	440	0,207	0,5	0,381	0,02	0,263	0,02	0,350	10,157
Индигокармин (НК)	+ 12,8	610	0,199	0,2	0,120	0,02	0,128	0,02	0,127	0,166
Маннит (МН)	+ 13,13	200	0,112	1,5	0,257	0,02	0,031	0,02	0,274	581,498
Этиленгликоль (ЭГ)	+ 14,2	200	0,144	1,5	0,311	0,02	0,078	0,02	0,285	479,228
Динитротолуол (ДНТ)	+ 17,2	250	1,000	0,2	0,057	0,02	0,040	0,02	0,090	87,719

Активность поверхности твердых оксидных соединений в различных химических реакциях можно описать набором льюисовских и бренстедовских кислотных и основных центров. В общем случае на поверхности твердого оксида металла можно выделить такие типы центров, с участием которых протекают процессы адсорбции, как электроноакцепторные орбитали катионов металла, электронодонорные ионы кислорода, гидроксильно-гидратный покров, образующийся при различных формах адсорбции молекул воды, и других ионов из водного раствора [13].

Полученные экспериментальные данные показывают, что распределение активных центров носит немонотонный и неоднородный характер, что проявляется в дискретности и достаточно четкой дифференциации полос адсорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению pK_a . Область льюисовских основных центров соответствует атомам кислорода, выходящим на поверхность. Причем таких центров на поверхности частиц оксида хрома(III) сравнительно немного (рисунок).

Льюисовских кислотных центров – атомов металла, выходящих на поверхность, преимущественное большинство в анализируемом образце. Присутствуют также бренстедовские центры, формирующиеся на поверхности твердой фазы, а именно, на атомах металла кристаллической решетки оксида, в результате гидратации льюисовских центров: это кислотные центры в виде $\text{OH}^{\delta+}$ -групп с частичным положительным зарядом на атоме водорода, нейтральные центры в виде OH -групп, и основные в виде $\text{O}^{\delta-}$ -групп с частичным отрицательным зарядом на атоме кислорода гидроксогруппы. Их примерно одинаковое количество. Исследования [14] кислотно-основных свойств поверхности оксида цинка указывают на аналогичное распределение кислотных и основных центров Льюиса и Бренстеда, что свидетельствует о близкой структуре поверхности оксидов Cr_2O_3 и ZnO .

Структура оксидов Cr_2O_3 , ZnO и двойных систем при соотношениях хрома(III) : цинка(II) = 1:0, 2:1, 1:2, получаемых методом соосаждения из растворов, была изучена ранее методом рентгенофазового анализа [10]. Полученные результаты указывают на образование в системах с соотно-



Распределение кислотно-основных центров на поверхности Cr₂O₃, ZnO [14], Al₂O₃ [15], Al₂O₃-CuO [15]
 Acid-base centers distribution on the surface of Cr₂O₃, ZnO [14], Al₂O₃ [15], Al₂O₃-CuO [15]

шением ионов Cr(III) : Zn(II)=1:1 и 1:2 смеси оксида цинка и хромоцинковой шпинели (табл. 2). При соотношении ионов Cr(III) : Zn(II)=2:1 в результате термоллиза совместно осажденного гидроксида формируется шпинельная фаза. В случае оксидов хрома и цинка наблюдается образование Cr₂O₃, ZnO соответственно.

Таблица 2. Результаты РФА оксидной фазы в системе Cr(III)–Zn(II) после прокалывания при 1000 °С
 Table 2. XRD results for the oxide phase in the Cr(III)–Zn(II) system after calcination at 1000 °C

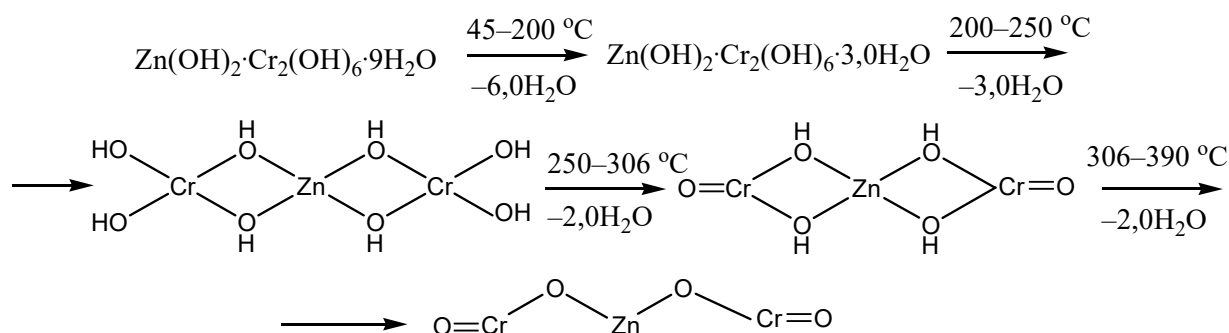
<i>hkl</i> ₀ , %	<i>d</i> _{экспер}	<i>d</i> _{справ}	<i>I</i> _{справ} , %	Фаза	<i>hkl</i> ₀ , %	<i>d</i> _{экспер}	<i>d</i> _{справ}	<i>I</i> _{справ} , %	Фаза
Cr(III), степень кристалличности 60–82 %					Zn(II), степень кристалличности 70–95 %				
64	3,627	3,633	74	hexagonal-Cr ₂ O ₃	61	2,805	2,816	71	hexagonal-ZnO
89	2,659	2,666	100	—/—	45	2,592	2,602	56	—/—
100	2,476	2,480	96	—/—	100	2,469	2,476	100	—/—
8	2,262	2,264	12	—/—	22	1,909	1,911	29	—/—
34	2,173	2,176	38	—/—	34	1,622	1,626	40	—/—
7	2,042	2,048	9	—/—	27	1,475	1,477	35	—/—
35	1,811	1,816	39	—/—	4	1,406	1,407	6	—/—
89	1,668	1,672	90	—/—	24	1,377	1,379	36	—/—
10	1,575	1,579	13	—/—	12	1,354	1,359	14	—/—
32	1,463	1,465	25	—/—	2	1,301	1,301	3	—/—
36	1,430	1,431	40	—/—	4	1,236	1,236	5	—/—
17	1,294	1,296	20	—/—					
11	1,238	1,240	17	—/—					
8	1,208	1,210	7	—/—					
Cr(III) : Zn(II)=2:1 (A)** , степень кристалличности 50–79 %					Cr(III) : Zn(II)=2:1 (B)** , степень кристалличности 50–82 %				
42	2,927	2,930	48	cubic-ZnCr ₂ O ₄	39	2,931	2,930	48	cubic-ZnCr ₂ O ₄
100	2,501	2,510	100	—/—	100	2,503	2,510	100	—/—
16	2,076	2,070	10	—/—	18	2,071	2,070	10	—/—
13	1,695	1,693	25	—/—	12	1,691	1,693	25	—/—
30	1,600	1,596	50	—/—	29	1,593	1,596	50	—/—
57	1,467	1,465	60	—/—	54	1,464	1,465	60	—/—
9	1,266	1,266	8	—/—	8	1,267	1,266	8	—/—
6	1,252	1,251	8	—/—	8	1,252	1,251	8	—/—

$I/I_0, \%$	$d_{\text{экспер}}$	$d_{\text{справ}}$	$I_{\text{справ}}, \%$	Фаза	$I/I_0, \%$	$d_{\text{экспер}}$	$d_{\text{справ}}$	$I_{\text{справ}}, \%$	Фаза
Cr(III) : Zn(II)=2:1 (B)** , степень кристалличности 60–84 %					Cr(III) : Zn(II)=2:1 (Г)** , степень кристалличности 50–81 %				
36	2,927	2,930	48	cubic-ZnCr ₂ O ₄	37	2,931	2,930	48	cubic-ZnCr ₂ O ₄
100	2,501	2,510	100	—/—	100	2,501	2,510	100	—/—
16	2,076	2,070	10	—/—	17	2,071	2,070	10	—/—
11	1,697	1,693	25	—/—	12	1,692	1,693	25	—/—
28	1,596	1,596	50	—/—	31	1,599	1,596	50	—/—
52	1,467	1,465	60	—/—	62	1,467	1,465	60	—/—
9	1,266	1,266	8	—/—	10	1,267	1,266	8	—/—
4	1,252	1,251	8	—/—	7	1,255	1,251	8	—/—
Cr(III) : Zn(II)=1:1, степень кристалличности 50–75 %					Cr(III) : Zn(II)=1:2, степень кристалличности 60–89 %				
37	2,933	2,930	48	cubic-ZnCr ₂ O ₄	53	2,804	2,816	71	hexagonal-ZnO
38	2,806	2,816	71	hexagonal-ZnO	36	2,592	2,602	56	$\frac{3}{4}\square\square\frac{3}{4}$
26	2,592	2,602	56	$\frac{3}{4}\square\square\frac{3}{4}$	100	2,501	2,500	100	*cubic-ZnCr ₂ O ₄
100	2,501	2,500	100	cubic-ZnCr ₂ O ₄	97	2,468	2,476	100	hexagonal-ZnO
82	2,471	2,476	100	hexagonal-ZnO	9	2,398	2,400	3	*cubic-ZnCr ₂ O ₄
16	2,073	2,070	10	cubic-ZnCr ₂ O ₄	14	2,076	2,070	10	cubic-ZnCr ₂ O ₄
13	1,906	1,911	29	hexagonal-ZnO	16	1,904	1,911	29	hexagonal-ZnO
12	1,694	1,693	25	cubic-ZnCr ₂ O ₄	10	1,695	1,693	25	cubic-ZnCr ₂ O ₄
12	1,620	1,626	40	hexagonal-ZnO					
28	1,599	1,596	50	cubic-ZnCr ₂ O ₄					
55	1,468	1,465	60	hexagonal-ZnO					
7	1,377	1,379	36	$\frac{3}{4}\square\square\frac{3}{4}$					

* Смесь оксидов cubic-ZnCr₂O₄.

** Образец А – термолитзу подвергался свежеприготовленный гидроксид; образец Б – гидроксидный осадок был выдержан под материнским раствором при 25 °С в течение 1 сут; образец В – осадок был выдержан под материнским раствором при 25 °С в течение 5 сут; образец Г – гидроксид был приготовлен методом обратного осаждения и не подвергался старению.

Подробно был рассмотрен и процесс термолитза исходных гидроксидов, показавший, что двойные системы с соотношением компонентов Cr(III) : Zn(II)=2:1 имеют следующую структуру последовательно формирующейся шпинельной фазы:



Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о повышении степени кристалличности осадков с увеличением доли атомов цинка(II), причем все пики имеют хорошую сходимость. В то же время необходимо отметить, что более низкая степень кристалличности двойных оксидных систем говорит о включении в структуру гидроксогрупп атомов кислорода, обеспечивающих пористость структур оксидов и повышение содержания основных и кислотных центров на поверхности.

При этом основность поверхности, как правило, возрастает с увеличением донорной способности элемента. Сдвиг электронной плотности от атома элемента на орбиталь кислорода соответствует

упрочению связи в гидроксогруппе и увеличению основности бренстедовского центра. При полном переходе электрона от элемента на орбиталь кислорода наблюдается отрыв ОН-группы и образование льюисовских кислотных центров.

В то же время снижение донорной способности энергетических уровней орбиталей атома выходящего на поверхность сопровождается увеличением кислотности поверхности твердых веществ. При этом происходит сдвиг электронной плотности от атома водорода на орбиталь атома кислорода и повышается кислотность поверхностного центра по Бренстеду [15]. При полном переходе электрона от атома водорода на орбиталь кислорода протон отрывается и образуется основной центр Льюиса.

Что касается природных галлуазитовых нанотрубок, то они представляют собой цилиндрические «скрутки», внутреннюю поверхность которых составляет гидратированный гидроксогруппами оксид алюминия, а наружную – оксид кремния. На поверхности таких нанотрубок присутствуют кислотные центры Бренстеда – протоны, локализованные на нескомпенсированных отрицательных зарядах кристаллической решетки и в составе гидроксильных групп Al–ОН и Si–ОН; кислотные центры Льюиса – 4- и 5-координированные катионы алюминия [5]. Каталитические свойства модифицированного галлуазита ранее изучены в работах [5, 16, 17]. Так, для ряда реакций монотерпеноидов с карбонильными соединениями наблюдалось преобладание одного из возможных стереоизомеров гетероциклических соединений, что связано с взаимодействием промежуточных карбокатионов со слабыми центрами Бренстеда на поверхности нанотрубок и преимущественным образованием одной из возможных конформаций этих интермедиатов [5, 16, 17]. Близкая природа поверхностей галлуазитовых нанотрубок и рассмотренных гидроксидно-оксидных систем, а также образование гетерополиядерных гидроксокомплексов алюминия с рядом 3d-металлов, указывают на возможность получения полиядерных гидроксоструктур внутри алюмосиликатных трубок.

Анализ литературных данных показывает, что активность поверхности сложнооксидных систем значительно выше по сравнению с индивидуальными оксидами, что свидетельствует о перспективности их изучения. Эти выводы подтверждаются результатами исследования водных растворов хрома с рядом 3d-металлов, указывающими на образование гетерополиядерных гидроксокомплексов в широком интервале pH при совместном присутствии элементов металлов.

Так, Cr(III) характеризуется большей донорной способностью по сравнению с Al(III) (рисунк), так как на 3d-подуровне имеются три неспаренных электрона. Введение же таких ионов, как Co(II), Ni(II), Cu(II) приведет к еще более значительному повышению основности поверхности. Меньшей донорной способностью обладают ионы Zn(II), что отвечает полностью завершённому третьему энергетическому уровню. Можно ожидать, что их введение в состав материала приведет к некоторому повышению кислотности. Экспериментальное исследование процессов получения материалов на основе хрома с 3d-элементами на поверхности алюмосиликатных нанотрубок, а также изучение их свойств представляется полезным с точки зрения применения таких материалов в качестве катализаторов, сорбентов и т.д. и планируется в последующих работах.

Проведенные исследования указывают на возможность нанесения гидроксидно-оксидных систем на основе хрома с рядом 3d-металлов на поверхность алюмосиликатных нанотрубок в процессе полиядерного гидроксильного комплексообразования ионов металлов, в том числе при их совместном присутствии с последующим использованием полученных материалов в качестве катализаторов, сорбентов и других материалов специального назначения. При этом осажденные гидроксиды Cr-M(II), полученные на основе гетероядерных гидроксокомплексов, так же как и соответствующие сложнооксидные системы могут в значительной степени изменить распределение кислотно-основной активности поверхности нанотрубок, а следовательно, и их каталитическую активность в различных реакциях органического синтеза.

Заключение. Исследования кислотно-основных свойств поверхности оксида хрома(III) показали, что основной вклад вносят основные центры Льюиса, присутствуют также различные по кислотности центры Бренстеда. Сравнительный анализ структурных особенностей оксидов хрома, цинка и двойных систем проведен по результатам рентгенофазового и термогравиметри-

ческого анализом соответствующих гидроксидов. Установлено, что оксиды, получаемые осаждением из растворов и последующим термоллизом, обладают пористой структурой с достаточно высокой степенью кристалличности и наличием ряда кислотных и основных центров на поверхности. Перспективным направлением является создание композитных катализаторов на основе галлуазита и гидроксидно-оксидных систем.

Список использованных источников

1. Назаров, Т. Э. Развитие катализаторов гидрокрекинга / Т. Э. Назаров, Л. В. Долматов // Башкир. хим. журн. – 2013. – Т. 20. – № 2. – С. 119–124.
2. Бекмухамедов, Г. Э. Влияние природы окиснокремниевых структур на активность алюмохромового катализатора в реакции дегидрирования изобутана / Г. Э. Бекмухамедов, С. Р. Егорова, А. А. Ламберов // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 41–51.
3. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании / Н. В. Захарова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 1. – С. 56–62.
4. Комаров, В. С. Адсорбенты: Вопросы теории, синтеза и структуры / В. С. Комаров. – Минск: Беларуская наука, 1997. – 287 с.
5. Synthesis of isobenzofuran derivatives from renewable 2-carene over halloysite nanotubes / A. Yu. Sidorenko [et al.] // Mol. Catal. – 2020. – Vol. 490. – P. 110974. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110974>
6. Physical chemistry of the polynuclear hydrolysis of aluminium and two-charged ion- of 3d-metals / A. M. Kirillov [et al.] // J. Mol. Liquids. – 2003. – Vol. 103–104. – P. 275–289. [https://doi.org/10.1016/s0167-7322\(02\)00146-0](https://doi.org/10.1016/s0167-7322(02)00146-0)
7. Телущенко, Е.А. Кинетика совместного гидролиза ионов Cr^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} / Е. А. Телущенко, М. Н. Копылович, А. К. Баев // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – № 3. – С. 37–41.
8. Соосаждение соединений меди(II) на гидратированном оксиде алюминия / Л. К. Курмангузина [и др.] // Журн. неорганической химии. – 1984. – Т. 29, № 10. – С. 2578–2581.
9. Spiccia, L. Hydrolytic Trimer of Chromium(III). Synthesis through Chromite Cleavage and Use in the Preparation of the “Active” Trimer Hydroxide / L. Spiccia, W. Marty, T. Giovanoli // Inorg. Chem. – 1988. – Vol. 27, N 15. – P. 2660–2666. <https://doi.org/10.1021/ic00288a020>
10. Термоллиз совместно осажденных гидроксидов хрома(III)–цинка(II) / Е. А. Телущенко [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 9. – С. 305–312.
11. Structure and Reactivity of Zinc-Chromium Mixed Oxides Part 2. – Study of the Surface Reactivity by Temperature-programmed Desorption of Metanol / A. Riva [et al.] // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. – 1988. – Vol. 84, N 5. – P. 1423–1436. <https://doi.org/10.1039/f19888401423>
12. Кислотно-основные свойства поверхности сферически гранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия / Е. А. Сорочкина [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 6. – С. 102–104.
13. Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO , Fe_2O_3 и ZnFe_2O_4 на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С. С. Карпова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, вып. 8. – С. 102–1026.
14. Зубкова, Д. Н. Исследование кислотно-основных центров поверхности медных катализаторов в процессе окисления CO / Д. Н. Зубкова, Е. И. Зенкова, Е. Р. Бобонова // Инновационные процессы в химии, нефтехимии и нефтепереработке: сб. тр. междунар. конф. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2016. – С. 14–16.
15. Бричка, С. Я. Природные алюмосиликатные нанотрубки: структура и свойства / С. Я. Бричка // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 40–53.
16. Acid - modified Halloysite Nanotubes as a Stereoselective Catalyst for Synthesis of 2H-Chromene Derivatives by the Reaction of Isopulegol with Aldehydes / A. Yu. Sidorenko [et al.] // ChemCatChem. – 2018. – Vol. 10, N 18. – P. 3950–3954. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800974>
17. Clay nanotubes catalyzed solvent-free synthesis of octahydro-2H-chromenols with pharmaceutical potential from (-)-isopulegol and ketones / A. Yu. Sidorenko [et al.] // J. Catal. – 2019. – Vol. 380 – P. 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.015>

References

1. Nazarov T. E., Dolmatov L. V. Development of hydrocracking catalysts. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*, 2013, vol. 20, no. 2, pp. 119–124 (in Russian).
2. Bekmukhamedov G. E., Egorova S. R., Lamberov A. A. Influence of the nature of silicon oxide structures on the activity of a chromium alumina catalyst in the reaction of isobutane dehydrogenation. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in Industry*, 2013, no. 6, pp. 41–51 (in Russian).
3. Zakharova N. V., Sychov M. M., Korsakov V. G., Myakin S. V. Evolution of donor-acceptor centers of the surface of BaTiO_3 - CaSnO_3 ferroelectric materials in the course of their dispersion. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 2011, vol. 13, no. 1, pp. 56–62 (in Russian).
4. Komarov V. S. *Adsorbents: Questions of theory, synthesis and structure*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 1997. 287 p. (in Russian).
5. Sidorenko A. Yu., Kravtsova A. V., Mäki-Arvela P., Aho A., Sandberg T., Il'ina I. V., Li-Zhulanov N. S., Korchagina D. V., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Murzin D. Yu., Agabekov V. E. Synthesis of isobenzofuran derivatives from renewable 2-carene over halloysite nanotubes. *Molecular Catalysis*, 2020, vol. 490, pp. 10974. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110974>

6. Kirillov A. M., Kopylovich M. N., Pupkevich V. R., Teluschenko E. A., Baev A. K. Physical chemistry of the poly-nuclear hydrolysis of aluminium and two-charged ion- of 3d-metals. *Journal of Molecular Liquids*, 2003, vol. 103–104, pp. 275–289. [https://doi.org/10.1016/s0167-7322\(02\)00146-0](https://doi.org/10.1016/s0167-7322(02)00146-0)

7. Teluschenko E. A., Kopylovich M. N., Baev A. K. Kinetics of joint hydrolysis of Cr^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2001, no 3, pp. 37–41 (in Russian).

8. Kurmanguzhina L. K., Ahmanova M. V., Nirsha B. M., Fakeev A. A. [et al.]. Coprecipitation of copper (II) compounds on hydrated aluminum oxide. *Zhurnal neorganicheskoi himii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1984, vol. 29, no 10, pp. 2578–2581 (in Russian).

9. Spiccia L., Marty W., Giovanoli T. Hydrolytic Trimer of Chromium(III). Synthesis through Chromite Cleavage and Use in the Preparation of the “Active” Trimer Hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 1988, vol. 27, no. 15, pp. 2660–2666. <https://doi.org/10.1021/ic00288a020>

10. Teluschenko E. A., Kirillov A. M., Kopylovich M. N., Baev A. K. Thermolysis of co-precipitated chromium (III)–zinc (II) hydroxides]. *Zhurnal neorganicheskoi himii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 48, no. 9, pp. 305–312 (in Russian).

11. Riva A., Trifiro F., Vaccari A., Mintchev L., Busca G. Structure and Reactivity of Zinc-Chromium Mixed Oxides Part 2.- Study of the Surface Reactivity by Temperature-programmed Desorption of Metanol. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1988, vol. 84, no. 5, pp. 1423–1436. <https://doi.org/10.1039/f19888401423>

12. Sorochkina E. A., Smotraev R. V., Kalashnikov Yu. V., Gruzdeva E. V. Acid-base properties of the surface of spherically granular sorbents based on hydrated zirconium and aluminum oxides. *Voprosy himii i himicheskoi tehnologii = Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2013, no. 6, pp.102–104 (in Russian).

13. Karpova S. S., Moshnikov V. A., Maximov A. I., Mjakin S. V., Kazantseva N. E. Study of the effect of the acid-base surface properties of ZnO , Fe_2O_3 and ZnFe_2O_4 oxides on their gas sensitivity to ethanol vapors. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 8, pp. 1026–1030. <https://doi.org/10.1134/s1063782613080095>

14. Zubkova D. N., Zenkova E. I., Bobohonova E. P. Study of the acid-base centers of the surface of copper catalysts during CO oxidation. *Innovatsionnye protsessy v khimii, neftekhimii i neftepererabotke: sb. tr. mezhdunar. konf.* [Innovative processes in chemistry, petrochemistry and oil refining: Collection of works of the International conference]. St. Petersburg, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), 2016, pp. 14–16 (in Russian).

15. Brichka S. Ya. Natural aluminosilicate nanotubes: structure and properties. *Nanostruktornoe materialovedenie = Nanostructured Materials Science*, 2009, no 2, pp. 40–53 (in Russian).

16. Sidorenko A. Yu., Kravtsova A. V., Aho A., Heinmaa I., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Agabekov V. E., Murzin D. Yu. Acid - modified Halloysite Nanotubes as a Stereoselective Catalyst for Synthesis of 2H-Chromene Derivatives by the Reaction of Isopulegol with Aldehydes. *ChemCatChem*, 2018, vol. 10, no. 18, pp. 3950–3954. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800974>

17. Sidorenko A. Yu., Kravtsova A. V., Il'ina I. V., Wärnä J., Korchagina D. V., Gatilov Yu. V., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Murzin D. Yu., Agabekov V. E. Clay nanotubes catalyzed solvent-free synthesis of octahydro-2H-chromenols with pharmaceutical potential from (-)-isopulegol and ketones. *Journal of Catalysis*, 2019, vol. 380, pp. 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.015>

Информация об авторах

Шапорова Елена Анатольевна – канд. хим. наук, доцент. Белорусская государственная академия авиации (ул. Уборевича, 77, 220096, Минск, Республика Беларусь). E-mail: elena.telushenko@gmail.com

Жукова Анна Анатольевна – канд. техн. наук, проректор по науч. работе. Белорусская государственная академия авиации (ул. Уборевича, 77, 220096, Минск, Республика Беларусь). E-mail: hannazhukova@mail.ru

Баев Алексей Кузьмич – член-корреспондент РАЕН, д-р хим. наук, профессор, соросовский профессор (ул. Уборевича, 77, 220096, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexeibaev@mail.ru

Сидоренко Александр Юрьевич – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: camphene@gmail.com

Information about the authors

Alena A. Shaparava – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State Academy of Aviation (77, Uborevich str., 220096, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elena.telushenko@gmail.com

Anna A. Zhukova – Ph. D. (Engineering), vice-rector for scientific work of the educational institution. Belarusian State Aviation Academy (77, Uborevich str., 220096, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hannazhukova@mail.ru

Alexey K. Baev – Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences, D. Sc. (Chemistry), Professor, Soros Professor (77, Uborevich str., 220096, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexeibaev@mail.ru

Alexander Yu. Sidorenko – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: camphene@gmail.com