

НОВАТОР ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ До 110-річчя від дня народження академіка О.І. Бродського

Олександр Ілліч Бродський — один із найвидатніших учених-хіміків ХХ століття. Член-кореспондент АН СРСР, академік АН УРСР, Герой Соціалістичної Праці, лауреат Державної премії СРСР, Заслужений діяч науки УРСР — це лише офіційний перелік його наукових регалій. Він зробив визначний внесок у світову фізико-хімічну науку, становлення та розвиток в Україні досліджень у галузі хімії ізотопів, електрохімії, кінетики та механізмів хімічних реакцій. Олександр Ілліч був одним із засновників та упродовж трьох десятиліть (1939–1969) директором Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. Саме тут 23 червня 2005 р. відбулися урочисте засідання Вченої ради та наукова конференція-сесія інституту, присвячені 110-й річниці від дня народження О.І. Бродського.

У цих заходах узяли участь провідні вчені, співробітники, аспіранти інститутів Відділення хімії НАН України, старшокурсники факультетів хімічного профілю вищих навчальних закладів столиці.

Зібрання відкрив директор Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України академік НАН України В.Д. Походенко. Він передав учасникам засідання привітання від президента Національної академії наук України Б.Є. Патона, який високо оцінив наукову спадщину О.І. Бродського.

В.Д. Походенко висвітлив життєвий і творчий шлях видатного вченого. Будучи уч-

нем та співробітником Олександра Ілліча протягом останніх десяти років його життя, Віталій Дмитрович на основі архівних документів, спогадів сучасників та особистих зустрічей і бесід розповів історію становлення О.І. Бродського в науці, проаналізував його фундаментальні здобутки у галузі хімії, відтворив постать багатогранної особистості, наділеної яскравим хистом педагога і талановитого організатора науки. Зокрема, відзначив чільну роль, яку відіграв у формуванні О.І. Бродського як ученого Лев Володимирович Писаржевський, на той час професор Катеринославського гірничого інституту, а згодом — академік, котрий зумів розпізнати у здібному молодому студентові металургійного факультету талант хіміка і залучив його до наукової праці на своїй кафедрі. Характеризуючи творчу спадщину Олександра Ілліча, В.Д. Походенко акцентував увагу на працях ученого 30 — 50-х років, які є однією із найславетніших сторінок літопису вітчизняної науки. Серед них — роботи в галузі електрохімії і термодинаміки розчинів, що мали надзвичайно велике значення для формування правильних уявлень у світовій науці: розвиток загальної термодинамічної теорії впливу розчинника на хімічну рівновагу та застосування її до випадку електрорушійної сили гальванічних елементів; цикл досліджень стану електролітів у розчинах із використанням розроблених О.І. Бродським і його співробітниками прецизійних методів дослідження.

До найважливіших досягнень Олександра Ілліча та його наукової школи також належать започаткування і розвиток нової галузі хімічної науки — хімії ізотопів: одержання перших у Європі і других — у світі зразків важкої води та подальші широкі дослідження ізотопів, використання їх у науці, техніці, народному господарстві; піонерські роботи з теорії тонкого фракціонування і розділення сумішей методом термодифузії, який став одним зі способів збагачення урану U^{238} легким ізотопом U^{235} ; розв'язування з використанням ізотопів фундаментальної проблеми хімічної науки — теорії хімічної будови та реакційної здатності молекул, з'ясування механізму перебігу низки хімічних реакцій за участю органічних і неорганічних сполук, створення теорії ізотопного обміну.

Етапним у діяльності О.І. Бродського було започаткування досліджень у галузі фізичної хімії вільних радикалів із використанням нових на той час методів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), ядерного магнітного резонансу (ЯМР), квантової хімії та ін. Наукові напрями, започатковані вченим наприкінці 50-х та у 60-х роках, нині успішно розвивають його учні.

Академік НАН України В.Д. Походенко особливу увагу приділив особистості О.І. Бродського, рисам його вдачі, ставленню до людей та навколишнього життя, до літератури й мистецтва, оповів цікаві епізоди спілкування з Олександром Іллічем. Відтак учасникам конференції продемонстрували десятихвилинний документальний кінофільм про видатного хіміка.

Потім було заслухано 6 доповідей провідних учених — керівників наукових підрозділів інституту, які розвивають дослідження з актуальних напрямів сучасної фізичної хімії.

Доктор хімічних наук П.Є. Стрижак (відділ каталітичних синтезів на основі одновуглецевих молекул) висвітлив результати проведених його співробітниками за останні роки теоретичних та експериментальних досліджень каталітичних властивостей

наноматеріалів (наночастинок перехідних металів та їхніх оксидів із розміром 2–20 нм і нанопористих матеріалів із розміром пор до 80 нм) у процесах окисно-відновного та кислотного-основного типів: окиснення монооксиду вуглецю, парціального окиснення метану, дегідрування циклогексанолу, синтезу етилтретбутилового ефіру, алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг, а також синтезу вуглецевих нанотрубок шляхом гетерогенно-каталітичного розкладу етилену. На основі теоретичного аналізу впливу розміру наночастинок або пор носія на швидкість перебігу гетерогенно-каталітичних процесів, який здійснено в рамках макрокінетичних підходів, доведено, що зі збільшенням розміру каталітична активність матеріалів може монотонно підвищуватися, знижуватися або характеризуватися наявністю одного максимуму чи мінімуму. Квантово-хімічні розрахунки показали, що каталітична активність може змінюватися за розміром скачкоподібно. Наведено приклади експериментальних досліджень, які підтверджують отримані теоретичні результати. Розроблено низькотемпературний каталізатор селективного окиснення монооксиду вуглецю у збагачених воднем газових сумішах, намічено шляхи вдосконалення каталізаторів промислово важливого процесу дегідрування циклогексанолу та запропоновано метод синтезу вуглецевих нанотрубок із підвищеною адсорбційною здатністю до водню. Сформульовано подальші напрями досліджень впливу розмірного фактора на каталітичні властивості наноматеріалів.

Дослідженням квантових розмірних ефектів у напівпровідниковому фотокаталізі було присвячено доповідь доктора хімічних наук С.Я. Кучмія (відділ фотохімії). Він розглянув питання виникнення квантових розмірних ефектів в ультрадисперсних напівпровідниках, їх кількісної оцінки та впливу на поглинання світла, а також на фотофізичні та деякі первинні фотохімічні процеси (нагромадження наночастинок напівпровідника надлишкового негативного заряду, міжфазне перенесення електро-

на тощо). Обговорено властивості фотокаталітичних систем на основі наноструктурних напівпровідників, яким притаманні квантові розмірні ефекти. Проаналізовано важливі для фотокаталізу наслідки дії ефектів квантового обмеження екситона у їхньому об'ємі, зокрема, відсутності загибун зон на межі поділу фаз, зростання енергії фотогенерованих зарядів у разі зменшення розміру частинок, процесів фотоіндукованої поляризації, а також одночасного прояву цих ефектів. Розглянуто можливі шляхи подальшого підвищення ефективності функціонування фотокаталітичних систем на основі наноструктурованих напівпровідників, зокрема щодо створення наногетероструктур на базі двох напівпровідників різної природи з узгодженою енергетикою, нанокомпозитів електропровідний полімер – неорганічний напівпровідник та напівпровідник – метал.

У доповіді доктора хімічних наук В.Г. Ільїна (відділ пористих речовин і матеріалів) було проаналізовано зв'язок деяких сучасних підходів до створення пористих речовин і матеріалів із традиційними підходами для розвитку цього наукового напрямку в інституті. Доповідач основну увагу зосередив на нових, найбільш цікавих і значущих результатах досліджень останнього часу, що стосуються фізико-хімічних особливостей створення, функціоналізації та особливостей мікро- і мезопористих молекулярних сит на основі кремнезему, силікатів, алюмосилікатів, алюмосиліка- та металофосфатів, оксидів і фосфатів деяких перехідних металів, алюмінію, германію, олова, вуглецю, а також сполук включення і відповідних нанокомпозитів. Визначено й обґрунтовано найперспективніші напрями та об'єкти подальших пошуків і досліджень, розвитку принципово нових уявлень, наукових та експериментальних підходів до створення ефективних молекулярних сит і практично важливих матеріалів на їх основі, різних за функціональним призначенням.

Доктор хімічних наук П.А. Манорик (відділ фізичної хімії координаційних сполук) розглянув підходи до структурно-функціонального дизайну рецепторів і темплатів на основі координаційних сполук. Для різних класів координаційних сполук (одноріднолігандні, різнолігандні, гомополядерні, гетерополядерні) проаналізовано вплив особливостей їх складу та будови, природи йонів металів і лігандів, різних типів слабких внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних взаємодій на чутливість і селективність взаємодії координаційних сполук з молекулами газоподібних аналітів, а також кінетичні характеристики цих процесів. Проведено аналіз впливу параметрів пористої структури, умов та методів формування чутливих покриттів сенсорів на базі композиційних матеріалів, що містять координаційні сполуки та мезопористі матеріали на основі діоксидів титану та силіцію, на чутливість і селективність їхньої взаємодії з молекулами аналітів, на час спрацьовування та релаксації. Сформульовано основні вимоги до складу та будови координаційних сполук, які є потенційними компонентами чутливих покриттів сенсорів для визначення вмісту амоніаку, парів води та вуглеводнів у повітрі, або потенційними темплатами для золь-гель синтезу мезопористих матриць, що використовуються у формуванні робочих тіл сенсорів. Запропоновано темплати на основі координаційних сполук для золь-гель синтезу необхідних мезопористих матриць, оптимальні методи й умови формування композиційних чутливих покриттів сенсорів із використанням координаційних сполук та мезопористих матриць; високоефективні чутливі швидкодіючі sensori для визначення парів вологи й амоніаку. Окреслено шляхи подальшого вдосконалення чутливих покриттів сенсорів для визначення парів вуглеводнів.

Доктор хімічних наук С.М. Орлик (відділ каталітичних окисно-відновних процесів) у своїй доповіді висвітлила концепцію комбінованого впливу окисно-відновних та кислотно-основних властивостей каталізаторів у редоксперетвореннях метану та

оксидів азоту. На низці прикладів катализаторів, розроблених у відділі останнім часом, було продемонстровано необхідність врахування такого впливу при створенні ефективних каталітичних систем. У реакціях перетворення оксидів азоту (N_2O та NO) найбільшою активністю і селективністю характеризуються саме біфункціональні катализатори. Завдяки певному сполученню редокс- та кислотних властивостей поверхні катализаторів на основі діоксиду цирконію $(Rh)-M_xO_y/ZrO_2$ ($M=Co, Cr, Ce$) та залізовмісних цеолітів Fe/H -цеоліт (морденіт, цеоліт Y , пентасил) вони виявляють високу активність як у процесах селективного відновлення оксидів азоту до азоту за допомогою C_1-C_4 -вуглеводнів, так і в реакціях парціального окиснення легких алканів до оксигенатів. Завдяки модифікуванню поверхні нанесених срібних катализаторів стільникової структури Ag /синтетичний кордієрит добавками лужних металів (Cs, K, Na) досягається промотуючий ефект у процесі епоксидування етилену оксидом азоту (I), який проявляється у збільшенні в 2–2,5 рази селективності утворення цільового продукту. Активація метану у процесі його глибокого окиснення за відносно низьких температур ($280–350\text{ }^\circ C$) пов'язана з наявністю реакційноздатного кисню та сильних кислотних центрів на поверхні складних оксидних, зокрема кобальт-цирконієвих, катализаторів (Co_xO_y/ZrO_2) . Підвищення стабільності роботи структурованих нікелевих катализаторів вуглекислотної конверсії метану $NiO-Al_2O_3-(Li, Na, K)$ /синтетичний кордієрит досягається шляхом регулювання кислотно-основних властивостей їхньої поверхні.

Дослідженням у галузі хімії поліядерних мультиспінових систем було присвячено доповідь доктора хімічних наук В.В. Павліщука (лабораторія спектроскопії полімерів). Він розглянув основні здобутки у галузі створення молекулярних магнетиків і пояснення їхніх незвичайних магнітних властивостей. На основі аналізу результатів, опублі-

кованих у науковій літературі та отриманих в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, показано, що явище «молекула—магніт» виникає лише за одночасного задоволення таких вимог: а) існування феромагнітного обміну між іонами, які утворюють поліспінову частку; б) наявності великої мультиплетності основного стану молекули; в) існування у молекулі великої магнітної анізотропії, що виникає за рахунок розщеплення спінових мультиплетів у нульовому полі. Отже, найперспективнішими кандидатами для побудови молекулярних магнетиків є іони $Co^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}$, для яких часто спостерігається розщеплення спінових рівнів у нульовому полі.

Значну частину доповіді В.В. Павліщука було присвячено виявленню явищ, характерних як для парамагнітних поліядерних часток, так і для наномагнетиків. Показано, що поліядерним комплексам притаманні такі явища, як спінова невизначеність, локальний феромагнітний обмін, спричинений домінуючими антиферомагнітними взаємодіями в каркасі, що характерні для нанорозмірних магнетиків. Таким чином, поліядерні комплекси можна розглядати як проміжну ланку між молекулярними об'єктами і наночастками. Визначено шляхи отримання з поліядерних комплексів перехідних металів нанорозмірних суперпарамагнітних часток і композиційних матеріалів на їх основі.

Доповіді, заслухані на науковій конференції-сесії, засвідчили, що колектив Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, з яким була пов'язана вся творча діяльність академіка О.І. Бродського, продовжує результативно працювати у найактуальніших галузях хімічної науки. Творчі здобутки всесвітньо відомого вченого, його ідеї, наукові, педагогічні та методологічні принципи заснованої ним наукової школи сьогодні плідно розвивають численні учні та послідовники.

Л. ДОЛГИХ,
кандидат хімічних наук,
учений секретар Інституту фізичної хімії
ім. Л.В. Писаржевського НАН України