

Исполняя пожелания ряда членов Отделения химии НАН Украины, а также химиков-участников научной сессии проблемных советов по неорганической химии и по электрохимии НАН Украины, редколлегия Украинского химического журнала помещает на своих страницах доклад академика НАН Украины С.В. Волкова "От классической физической химии неорганических соединений к современной физико-неорганической химии", отражающий не только развитие соответствующих наук, но и некоторые вехи его жизненного пути. Такое решение обуславливается приоритетностью для отечественной и мировой химии затронутых в сообщении его взглядов и научных направлений, в первую очередь по созданной высокотемпературной координационной химии; по философски осмысленной гетерогенной-гетерофазной координационной химии в ее векторно-функциональном развитии; по предсказанной и реализуемой физико-неорганической химии в современном ее раскрытии.

УДК 546:54-386+544.146.3 (09)

С.В. Волков

ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИКО-НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ (научный и жизненный путь)*

Выбранная для научной сессии эмблема иньян как нельзя лучше демонстрирует как взаимосвязь неорганической химии и электрохимии, так и сущность гетерогенной координационной и гибридной химии, которой и посвящена сессия. Во-первых, мы имеем, как минимум, две фазы, одна из которых является конденсированной. А в любой конденсированной фазе ион металла координирует вокруг себя лиганды, образуя координационные соединения. Во-вторых, на границе раздела фаз при любых процессах — катализе, сорбции, экстракции, электролизе и других — происходит трансформация таких соединений в гетерогенные, гибридные с переходом в иную фазу. Так что в каждой фазе есть зачатки таких новых образований, и в каждой из этих наук есть элементы другой. А ведь взаимное сочетание и проникновение может сулить не столь аддитивность, сколь желательный синергизм!

Так и в классической физической химии неорганических соединений существуют зачатки физико-неорганической химии и наоборот, о чем и пойдет далее речь в виде отчета вашего 75-летнего юбилея за 50 лет служения Науке!

В подтверждение известного нашего тезиса о

том, что современная неорганическая химия стала физико-неорганической химией (по идеологии, методам синтеза, исследования и применения), напомним, что нобелевскими лауреатами 2010 года стали физики, синтезировавшие графен, и химики, создавшие палладиевые комплексы-катализаторы гибридации сложных молекул путем перекрестных углеродных связей.

Впервые со словосочетанием "физикохимия" я столкнулся в 1953 году, когда поступил в МХТИ им. Д.И. Менделеева на инженерный физико-химический факультет — и тогда это было просто зашифрованное название специальностей по наработке, переработке и другим переделам, например центрифугированию, веществ и материалов атомной промышленности. По "физтеховской" системе высшего образования на старших курсах я проходил практику и выполнял дипломную работу уже непосредственно на подмосковном п/я, или НИИ-10, позже, с 90-х годов, получившего название Института химической технологии все той же системы Минсредмаша СССР.

Именно оттуда в 1959 году я был откомандирован с большими сложностями в Институт общей

* Доклад, прочитанный 16 ноября 2010 года академиком НАН Украины С.В. Волковым на научной сессии проблемных советов по неорганической химии и по электрохимии НАН Украины, посвященной химии гетерогенных и гибридных систем и материалов.

и неорганической химии АН УССР (Киев) по ходатайству Президиума АН УССР. А сложности заключались в том, что я имел высшую степень секретности по работе и экспериментально занимался сухим фторидным способом регенерации облученного уранового ядерного топлива. Противиться высшей партийной установке было нельзя, и я был откомандирован в Киев с предупреждением забыть на 30 лет о прежнем месте и теме работы. Это был, пожалуй, едва ли не единственный случай добровольного переезда москвича, родившегося, учившегося, получившего распределение в московский НИИ, из столицы в Киев для работы. Из академиков-химиков такой шаг был сделан еще А.В. Кирсановым.

Так я оказался в ИОНХ АН УССР, и мне была поручена работа (уже реализованная ранее на п/я СССР и за рубежом и потому мне не интересная) по экстракционному разделению Zr и Hf. Накопленный ранее опыт работы с высокими температурами, галлоидированием, образованием комплексов склонили меня к поступлению в аспирантуру по тематике исследования комплексообразования в расплавах. Итак, в 1960 году я приступил к термодинамическому исследованию методом ЭДС комплексообразования цинка в расплавах хлоридов щелочных металлов под руководством профессора Б.Ф. Маркова. Так что начинал я работать по классической физико-химической тематике как “термодинамист”.

I. Классическая физическая химия неорганических комплексных соединений. В работе были установлены методом ЭДС типичные параметры комплексообразования Zn^{2+} в расплавах: ΔG , ΔH , ΔS , а также ΔV , проведен расчет активностей по фазовым диаграммам и в срок, 16 ноября 1963 года, положена на стол директора ИОНХ академика Ю.К. Делимарского отпечатанная диссертация. Должен отметить, что из-за тесноты ионховских помещений лаборатория Б.Ф. Маркова располагалась в то время в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского АН УССР, где я смог увидеть и познакомиться с будущим моим оппонентом по кандидатской диссертации академиком А.И. Бродским — замечательным ученым и удивительным человеком. В апреле 1964 года мною и была защищена в ИОНХ АН УССР эта диссертация.

Уже в этой работе были использованы физические приемы воздействия на химические реакции и процессы — температурные (расплавы) и электрохимические (метод ЭДС).

Основные научные результаты этого периода свелись к следующему:

— получена однозначная характеристика систем расплавленных солей с комплексообразованием в рамках классической термодинамики;

— установлена классификация всех солевых расплавов (основанная на типах химической связи составляющих расплав индивидуальных компонентов), предсказывающая поведение неисследованных систем.

Были заложены основы и для будущих работ:

— по термодинамическому обоснованию и экспериментальному подтверждению общего принципа образования растворов металлов в их расплавленных солях: ионно-электронного и ионно-сольватного типов, содержащих в первых — сольватированные электроны, а во вторых — сольватированные ионы (субионы);

— по универсальной модели диффузии ионов в комплексообразующих системах расплавленных солей;

— и некоторым другим, рассмотренным далее.

Что же касается дальнейшего развития моих термодинамических работ в ИОНХ АН УССР, то ни мой шеф профессор Б.Ф. Марков, ни директор института академик Ю.К. Делимарский, ревниво относящийся к успехам учеников Бориса Федоровича, не видели такой, в основном финансовой, возможности. И мне пришлось, оставаясь “бесплатным” совместителем в ИОНХ АН УССР, перейти на работу в Президиум АН УССР, чтобы “заработать” финансирование на приборы и вакансии сотрудников — исполнителей исследований. Такое совместительство продолжалось с 1964 по 1969 год — 5 лет: я стал ученым секретарем Отделения химии и химической технологии АН УССР, старшим научным сотрудником без оплаты в ИОНХ АН УССР, приобрел массу полезных знакомств, а также четыре инженерные ставки и заказы на три спектрометра. Оставалось лишь вернуться в лабораторию в ИОНХ АН УССР. Но тут академик-секретарь Отделения академик К.Б. Яцимирский поставил мне (как ученому секретарю Отделения) условие: перейти только в его отдел в ИОНХ АН УССР, иначе он не отпускает меня из Отделения до его ухода из него. А ушел он из ОХХТ АН УССР в 1978 году, когда я стал членом-корреспондентом АН УССР. И я принял тогда, в 1969 году, его приглашение и благодарен судьбе за этот решительный шаг.

Вообще ученый должен (мой I принцип): **иметь смелость принимать в жизни кардинальные судьбоносные решения в “бифуркационных” точках проблемного выбора.** Я решил начать впервые в СССР

изучение комплексов в расплавах спектроскопическими методами.

II. Спектроскопия и строение координационных соединений в расплавах. Если в пору первых своих научных изысканий я был “термодинамистом”, то теперь мне нужно было перекалвалифицироваться в совершенно незнакомую мне область знаний — спектроскопию и строение (вторую составную часть физической химии), ибо в лаборатории К.Б. Яцимирского наиболее активно развивалась в это время теория химического строения и электронная спектроскопия.

Но, как гласит научная мудрость (и мой II принцип), *настоящий ученый должен периодически менять направление своей научной деятельности.*

Помимо освоения теоретических основ новых разделов физической химии, необходимо было достать (именно!) необходимую крайне дефицитную в СССР спектроскопическую аппаратуру. И здесь мне помогли президиальные коллеги: по заявкам АН УССР мне переадресовали раман-спектрометр, спектрофотометр для электронного поглощения, ИК-спектрометр и др. Их еще предстояло самим переоборудовать под высокотемпературные, не имеющие аналогов исследования расплавов. А тут еще стали возникать научно-организационные осложнения: Ю.К. Делимарский (как глава расплавщиков Украины и не только ее) считал, что эти исследования должны вестись у него, тогда как К.Б. Яцимирский, лидер в области химического строения и спектроскопии, что — в его отделе. С трудом я разрешил этот конфликт: выпросил две комнаты в новом здании построенного ИОНХ АН УССР в Академгородке не среди лабораторных помещений отдела К.Б. Яцимирского, оставаясь в нем, а рядом с лабораторией Ю.К. Делимарского.

Но человек предполагает, а Бог располагает — неожиданно умирает А.И. Бродский, Президиум АН УССР назначает директором ИФХ АН УССР академика К.Б. Яцимирского и тот соглашается возглавить ИФХ с обязательным переводом туда своего отдела. Снова возникла проблема выбора: Юрий Константинович предлагает мне остаться в ИОНХ АН УССР, но я счел неприличным, обещав Константину Борисовичу перейти в его отдел, не сдерживать слово. Так что дальнейшее изучение спектроскопии и строения комплексов в расплавах мне пришлось реализовывать в ИФХ АН УССР, начиная с 1 января 1970 года.

В результате мною совместно с Н. Евтушенко, Н. Буряком и другими сотрудниками были:

— созданы впервые в СССР высокотемпературные методы исследования ЭСП, ИК, ЭПР, ЯМР расплавов, содержащих комплексные ионы;

— сформулировано понятие дискретного координационного соединения в расплавах;

— охарактеризованы электронно и геометрически комплексы *3d*-металлов в нитратных, тиоцианатных, хлоридных, сульфатных и других расплавах;

— решена экспериментально и теоретически проблема влияния внешнесферных катионов на комплексы (чувствительность второй координационной сферы, зарядовая и геометрическая их асимметрия, теория влияния в рамках МТКП и МО);

— выявлено влияние температуры на строение и равновесие разных координационных форм ионов в расплавах.

Казалось бы — пожинай плоды, но тут снова я оказался перед необходимостью принципиального выбора: новый директор ИОНХ АН УССР профессор А.В. Городынский стал настойчиво приглашать меня вернуться в ИОНХ его заместителем по научной работе. Опять пришлось задействовать “мой I принцип” о принятии кардинальных решений. Но сначала надо было закончить намеченную работу. К 1973 году был накоплен пионерский в СССР и даже в мире материал докторской диссертации, и я, наконец, смог реально обещать новому директору ИОНХ АН УССР А.В. Городыскому (терзающему меня с 1972 года, когда он сменил Ю.К. Делимарского) стать его “замом по науке”. Однако решить этот вопрос можно было лишь с помощью К.Б. Яцимирского: через него проходили в Отделении все кадровые вопросы, я работал в ИФХ АН УССР у него в отделе, защищать докторскую диссертацию по этой тематике должен был тоже лишь в ИФХ, поскольку, перейдя в ИОНХ АН УССР заместителем директора, уже не мог там этого сделать (по условиям ВАК СССР).

Мне, тогда кандидату химических наук, старшему научному сотруднику ИФХ АН УССР, удалось найти взаимопонимание с академиком-секретарем ОХХТ АН УССР и директором ИФХ академиком Ю.К. Яцимирским, директором ИОНХ членом-корреспондентом АН УССР А.В. Городыским. В июне 1974 года я был назначен президиумом АН УССР заместителем директора ИОНХ АН УССР, в сентябре того же года защитил в ИФХ АН УССР докторскую диссертацию по сформированному новому направлению в химии — высокотемпературной спектроскопии и строению комплексов в расплавах. Требование ВАК СССР о необходимости за-

щиты в докторской диссертации именно нового научного направления было, по словам академика Ю.А. Буслаева — председателя Совета по неорганической химии ВАК СССР, едва ли не единственный раз выполнено на 100 %.

III. Высокотемпературная координационная химия. Располагая более широкими финансовыми и научно-организационными возможностями и как заместитель директора и как заведующий отделом (названным высокотемпературной неорганической химии), я распространил фронт исследований не только на комплексообразование в ионных расплавах, но и в молекулярных растворителях, в газовой фазе, в лазерных и неравновесно-плазменных условиях. С одной стороны, расширяя диапазон фазовых состояний и диэлектрических проницаемостей сред (от диэлектриков до сильных электролитов), а с другой, — последовательно подключая новые *методики изучения*, которые могли быть трансформированы в *методы синтеза* (лазерохимия, плазмохимия, хромато-масс-спектрометрия и др.). На этом этапе работ классическая физическая химия комплексов (термодинамика, строение, кинетика) начала постепенно трансформироваться в физико-неорганическую химию.

Помимо этого, мой II принцип — периодической необходимости изменения научного направления — был задействован снова. Добавились лазерохимия, квантовая химия, газотранспортные реакции и др. В результате этих работ была создана известная в мире школа по высокотемпературной координационной химии в гомогенных условиях и получены неординарные научные результаты, а именно:

— создана комплексно-кластерная модель строения расплавленных солевых систем, образующих частично ковалентно связанные комплексы;

— экспериментально установлена “квазикомплексная” структура расплавов энергетически неравновесных катионов;

— раскрыто строение комплексов в парах-газах и показаны пути развития реакций с участием β -дикетонатов (CVD-метод);

— доказана политопность связей центральный атом—кислород (азот, сера) координационного узла β -дикетонатов и их “динамическая нежесткость” вследствие псевдоэффекта Яна–Теллера;

— сформулированы критерии летучести и термостабильности внутрикомплексных соединений;

— вскрыты уникальные свойства галогенидов халькогенов как безводных растворителей, лигандов и

окислителей одновременно и получен новый класс халькогенгалогенидных комплексов платиновых и других благородных металлов;

— разработана квантовая химия координационных соединений в конденсированном состоянии в “кластерном” приближении: теории квантовых излучательных переходов — электронных, колебательных, спиновых-электронных и ядерных, а также безызлучательных (переноса электрона и вибронного эффекта) в зависимости от состава и симметрии кластера;

— предложены композиционные комплексосодержащие системы для голографической записи информации когерентным лазерным излучением;

— впервые синтезированы комплексные ионные жидкие кристаллы на основе расплавов алканоев металлов;

— получен целый ряд оригинальных результатов, давших, вместе с перечисленными выше, основание сформулировать академику В.И. Спицину — председателю научного совета по неорганической химии АН СССР — вывод (1987 г.), что в Советском Союзе сформировано новое научное направление — высокотемпературная координационная химия (ИОНХ АН УССР, член-корреспондент АН УССР С.В. Волков).

IV. Гетерогенная, гетерофазная координационная химия. Не могу сказать, что наши успехи радовали всех и в ИОНХ АН УССР и вне его. Более того, директор академик А.В. Горюдьский довольно критически их воспринимал, считая, что исследование строения никому не нужно и ничего не дает. Хотя причина такого его негатива имела совсем не научную основу, он даже в какой-то степени ускорил нам дальнейший естественный переход от гомогенной координационной химии (от исследований термодинамики и строения) к *гетерогенной координационной химии* и исследованиям еще и кинетики. Дело в том, что все химические процессы, имеющие практическое значение — катализ, экстракция, сорбция, электролиз, гальваника и другие, реализуются именно на границе раздела фаз твердая — жидкая — газообразная. А системы, содержащие ионы металлов в конденсированных фазах, являются всегда комплексными. Эти работы мы начали развивать с 1980 года, и они привели к блестящим результатам:

— был открыт металлокомплексный катализ в расплавах при высоких температурах и одностадийным парциальным окислением метана до формальдегида достигнут рекордный 30 %-й выход;

— установлен сольватный механизм экстракции металлов ТБФ непосредственно из солевых расплавов и их разделение;

— реализовано получение фторсодержащей органики обменными реакциями без применения фтора;

— совместным электролизом из гетероядерных комплексов в расплавах получены сплавы тугоплавких металлов (совместно с лабораторией профессора В.И. Шаповала);

— предложена единая классификация всех химических реакций в расплавленных солях;

— деструкцией легколетучих комплексов получены на подложках пленки, покрытия металлами и их оксидами (CVD-процесс);

— на границах расплав—кристалл выявлен обширный класс ионных жидких кристаллов (алканоатов металлов).

Таким образом, нами был продемонстрирован общий, именно *функциональный* путь развития координационной химии через гетерогенное комплексообразование и его преобразование в нужные объекты, системы, материалы. Можно утверждать, что все разрабатываемые процессы гетерогенного комплексообразования нами, естественно, обсуждались в рамках трех разделов классической физической химии (строения, термодинамики, кинетики). Хотя еще в 1981 году в своей обзорной статье “Современные аспекты и тенденции развития неорганической химии” я обратил внимание на то, что современная неорганическая, включая координационную, химия становится все больше физико-неорганической. Это же воспринял и академик К.Б. Яцимирский, который в 1987 году свой отдел в ИФХ АН УССР переименовал в отдел физико-неорганической химии, имея в виду, правда, классическую физическую химию.

V. Физико-неорганическая химия. Дело не только в продолжающемся развитии классической физикохимии неорганических веществ, но и во все более активном внедрении в неорганику физической идеологии, методов и технологических приемов, которые становятся не только исследовательскими, а и синтетическими. Такие первоначально исследовательские методы, как лазерохимические, хромато-масс-спектрометрические, плазмохимические, электронно-молекулярно-пучковые и другие стали нами применяться как синтетические и технологические. Напомню, что к этому времени мы использовали:

— неравновесно-плазменную деструкцию легколетучих комплексов (CVD);

— лазерное структурирование голографических сред;

— лазерную накачку многоэлектронных переносов;

— хромато-масс-спектрометрическое разделение легколетучих комплексов;

— электростабилизацию ионных жидких кристаллов;

— дуговой синтез фуллеренов (несколько позже);

— электрохимический синтез в расплавах углеродных и оксидных наносистем и др.

Однако предсказанная нами еще в 1981 году физическая и материаловедческая сущность физико-неорганической химии получила развитие в мире с созданием еще более новых и мощных методов и приборов: электронной микроскопии высокого разрешения, зондовой сканирующей и атомно-силовой микроскопии, высокоселективной масс-спектрометрии. Они и привели к фиксации и формированию науки нанохимии (именно эти разработки были удостоены нобелевских премий последних лет), хотя и фуллерены в расплавах, и металлополимеры наноразмеров были получены еще в 50–60-х годах XX века в ИОНХ Ю.К. Делимарским и Э.М. Натансоном.



В своих исследованиях я всегда старался выявлять общие критерии, принципы, закономерности, обладающие не только классификационными, но, главное, предсказательными качествами.

Поэтому мой III принцип мог бы быть сформулирован следующим образом: *только накопив в науке конкретное, можно переходить к более сложному (экспериментально и теоретически) и философски широкообъемлющему*. В своей научной жизни я выделил бы три таких главных результата и вклада:

— высокотемпературная координационная химия;

— гетерогенно-гетерофазная координационная химия;

— физико-неорганическая химия в современном ее понимании и раскрытии.

Вот мы и подошли к сегодняшнему дню. Наряду с работами по перечисленным направлениям сейчас мы (как и многие в мире ученые) заняты и получением и исследованиями наночастиц: синтезом и электролизом в расплавах, дуговым методом, прямым восстановлением в неводных средах, модификацией с имплантацией катодов и т.д.

Успех в научной работе определяется (и я с этим абсолютно согласен) научной школой, средой обитания и для экспериментатора — приборной базой.

Мне повезло в жизни. У меня была прекрасная научная школа академика К.Б. Яцимирского

и лучшее окружение научной школы академика Ю.К. Делимарского.

Я получил высокое нравственное воспитание от родителей и всеми силами старался создать такую же среду обитания в отделе, институте. Среда научного обитания формируется не только личным примером, но и сохранением высокопрофессиональных кадров в коллективе, и написанием нужных книг для молодого поколения, — и я всегда старался это делать. По возможности не только доставал приборы, но и трансформировал их с успехом для уникальных высокотемпературных изысканий и всегда сохранял их в рабочем состоянии.

Свой успех в работе я всецело связываю с успехами моих сотрудников и, особенно, учеников. А то, что они действительно замечательные, сви-

детельствует хотя бы следующая характеристика, данная им профессором Седдоном (Великобритания) при редактировании нашей общей книги о “зеленой химии”: “... хочу сообщить Вам, какое впечатление произвела на меня работа Ваших коллег. Как Вам известно, при редактировании рукописей редактор читает их гораздо более обстоятельно, чем в любое другое время, и я был поражен качеством, глубиной и интеллектуальным содержанием этих работ. У Вас есть выдающаяся группа ученых, работающих с Вами”.

И эта чудесная группа ученых-соавторов и ученый совет института по решению бюро Отделения химии НАН Украины сделали мне замечательный подарок к 75-летию, издав мои Избранные труды. Искренне благодарю всех Вас.