ВЫБРАНЫЯ НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА УНІВЕРСІТЭТА

У СЯМІ ТАМАХ

1921 – 2001



80 гадоў

МІНСК
БДУ
2001

ВЫБРАНЫЯ НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА УНІВЕРСІТЭТА

У СЯМІ ТАМАХ

V
ТОМ

ХІМІЯ

МІНСК
БДУ
2001

УДК 378:001.89(476)(06)+54(06)
ББК 72.4(4Беи)я43+24я43
В92

Р э д а к ц ы й н ы с а в е т:

А. У. Казулін (старшыня), доктар педагагічных навук, прафесар;
С. К. Рахманаў (нам. старшыні), доктар хімічных навук;
С. А. Максіменка (адказны за выпуск зборніка), доктар фізіка-матэматычных навук;
В. М. Анішчык, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
В. М. Гадуноў, кандыдат юрыдычных навук, дацэнт;
А. І. Жук, доктар педагагічных навук, прафесар;
І. І. Пірожнік, доктар геаграфічных навук, прафесар;
В. В. Свірыдаў, доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі;
М. І. Юрчук, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;
А. А. Яноўскі, кандыдат гістарычных навук, дацэнт

Р э д а к ц ы й н а я к а л е г і я:

доктар хімічных навук, прафесар,
акадэмік НАН Беларусі *В. В. Свірыдаў* (адказны рэдактар);
кандыдат хімічных навук *Ю. В. Нечэпурэнка* (адказны сакратар);
доктар хімічных навук, прафесар *Г. А. Браніцкі;*
доктар хімічных навук *А. А. Івашкевіч;*
доктар хімічных навук, прафесар *Г. Я. Каба*;
доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі *Ф. М. Капуцкі*;
доктар хімічных навук, прафесар *І. С. Станішэўскі*

Выпуск зборніка выбраных навуковых прац ажыццёўлены пры фінансавай падтрымцы Беларускага рэспубліканскага фонду фундаментальных даследаванняў, Навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унікаштмет БДУ», Вучэбна-навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унітэхпрам БДУ», Установы БДУ «Навукова-даследчы інстытут фізіка-хімічных праблем», Беларуска-японскага сумеснага прадпрыемства «Lotis TII», Мінскага вытворчага аб'яднання «Гарызонт», Дзяржаўнага камітэта па навуцы і тэхналогіях Рэспублікі Беларусь, Аб'яднанага інстытута ядзерных даследаванняў (г. Дубна Расійскай Федэрацыі), Нацыянальнага навукова-вучэбнага цэнтра фізікі часціц і высокіх энергій БДУ, ААТ «Пеленг», Закрытага акцыянернага таварыства «Спектраскапічныя сістэмы»

ISBN 985-445-534-3 (Т. 5)
ISBN 985-445-524-6

© БДУ, 2001

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный сборник научных работ издается в связи с 80-летним юбилеем Белорусского государственного университета. Он включает статьи, подготовленные не только преподавателями и научными сотрудниками химического факультета, история которого насчитывает уже семьдесят лет, но и сотрудниками Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ, который был создан в 1978 г. в результате объединения выделившихся из состава кафедр факультета научных лабораторий и групп и выполняет исследования по единой с кафедрами тематике.

Несмотря на достаточно большой объем сборника, представлялось нецелесообразным предпринимать попытку проанализировать и обобщить все заслуживающие внимания научные результаты в области химии, полученные в университете за время его существования. Такого рода обобщения содержатся в целом ряде статей, опубликованных в прошлые годы в различных юбилейных изданиях. Материалы данного сборника представляют собой статьи двух типов: одни из них являются обобщающими обзорами выполнявшихся в течение длительного времени исследований на факультете и в институте, другие – подытоживают важные результаты работ, выполненных различными научными коллективами факультета и института в последние годы. В целом в сборнике достаточно полно отражена проблематика университетских научных исследований, относящихся к различным разделам химии: неорганической химии, химии твердого тела, электрохимии, фотохимии, синтетической органической химии, физической химии органических соединений, химии биологически активных соединений, химической и структурной модификации природных и синтетических полимеров, аналитической химии и химии окружающей среды.

Существенной особенностью исследований, проводимых в высшей школе, является широкий диапазон разрабатываемых проблем. Это вызвано необходимостью не только осуществлять обучение студентов, приобретающих знания в различных областях химии, но и готовить специалистов с учеными степенями, способных обеспечить современный уровень преподавания и привить студентам навыки творческой работы.

Данное обстоятельство и определило специфику научных направлений факультета и института, в рамках которых представлены разнообразные задачи и объекты исследования.

Статьи в сборнике объединены по четырем разделам.

2. Зак. 2459.

В первом разделе рассмотрены различные вопросы химии твердого тела и неорганической химии. Значительное место занимают исследования в новой области – физико-химии высокодисперных и наноструктурированных систем.

Второй раздел посвящен оригинальным исследованиям в области органической химии, физической химии органических соединений и биохимии лекарственных препаратов.

В третьем разделе приведены результаты исследований различных аспектов структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров.

В четвертом разделе рассмотрены отдельные вопросы аналитической химии и химии окружающей среды, в частности процессы катионного обмена, сорбции радионуклидов, а также создание ионселективных электродов новых типов.

Редакционная коллегия

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 061.6:54

В. В. СВИРИДОВ, Г. А. БРАНИЦКИЙ, О. А. ИВАШКЕВИЧ

ХИМИЧЕСКАЯ НАУКА В БЕЛОРУССКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Начальный этап развития исследований в области химии в Белорусском государственном университете относится к первым десяти годам его существования (1921–1931) – до организации химического факультета. В это время основная задача двух химических кафедр – неорганической химии и органической химии – заключалась в налаживании преподавания химических дисциплин на факультетах нехимического профиля и создании условий, необходимых для проведения научных исследований на кафедрах. Много внимания уделялось определению химического состава геологических объектов в связи с изучением минеральных и топливных ресурсов республики (профессор Б. М. Беркенгейм). Проведены первые исследования в области органической химии – по проблемам химических превращений терпенов и окисления перекисями органических аминов (профессор Н. А. Прилежаев), а также в области коллоидной химии и химии поверхностных явлений (Н. Ф. Ермоленко).

Второй этап развития химии в университете охватывает 1931–1941 гг. В этот период осуществлялись исследования в области коллоидной, физической и органической химии. В рамках коллоиднохимических исследований обнаружены новые явления седиментационной тиксотропии и ламинарной коагуляции; установлен ряд закономерностей процессов, связанных с разработкой подходов к регулированию устойчивости коллоидных растворов и суспензий различного химического состава; начаты исследования адсорбционных свойств природных адсорбентов (профессор Н. Ф. Ермоленко). Выполнен цикл работ по установлению закономерностей и механизма периодических реакций, протекающих в полимерных средах; установлен характер изменения физических свойств в рядах родственных органических соединений (профессор В. К. Никифоров). Изучались закономерности растворения металлов в растворах галоидных солей; выполнялись исследования, направленные на выяснение возможностей получения полезных продуктов из торфа и другого природного сырья (профессор Э. В. Змачинский).

Активно развивались и начатые профессором Н. А. Прилежаевым в предыдущее десятилетие исследования в области органической химии. Был осуществлен большой цикл исследований реакций конденсации ацетилена с ароматическими аминами различных классов (профессор Н. С. Козлов). Проводились

также исследования, связанные с получением дубителей кожи (синтетические дубители из торфяной смолы) и красителей для кожи (профессор С. Г. Осипенко).

Свои первые исследования по проблеме физической химии поверхностных явлений выполнил Г. Л. Старобинец, ныне здравствующий старейший сотрудник химического факультета член-корреспондент НАН Беларуси. Появились также первые работы М. М. Павлюченко (в будущем академика), относящиеся к изучению кинетики и механизма гетерогенных химических реакций.

Третий период истории развития химической науки в университете охватывает 40-е и первую половину 50-х гг. Это были годы, когда восстанавливалось то, что было разрушено во время войны, и закладывался фундамент исследований, в дальнейшем определивших основные направления работы кафедр химического факультета.

На кафедре неорганической химии под руководством академика Н. Ф. Ермоленко стало развиваться обширное направление исследований закономерностей адсорбции из различных сред и структуры адсорбентов различных классов. Много внимания уделялось изучению адсорбционных свойств гидроксидов и оксидов. Параллельно велись работы по физико-химии процессов сорбции полимерами компонентов растворов и паров органических веществ, по развитию рефрактометрического метода применительно к установлению состава малостабильных комплексов солей в водных растворах, по проблемам растворимости солей в смешанных водно-неводных средах.

Обширные исследования в области кинетики и механизма топохимических и других твердофазных реакций (реакций термического разложения и восстановления твердых веществ, реакций их окисления, реакций взаимодействия двух твердых веществ) были проведены на кафедре физической химии под руководством академика М. М. Павлюченко и на кафедре катализа под руководством академика Б. В. Ерофеева. Параллельно с этим Б. В. Ерофеев вел исследования по кинетике и механизму автоокисления органических соединений в присутствии различных гомогенных катализаторов. М. М. Павлюченко организовал новые направления исследований по химии целлюлозы (окисление целлюлозы оксидами азота) и по установлению закономерностей химической модификации поверхности изделий из стали, обеспечивающей повышение их износостойкости. Интенсивно велись начатые ранее Г. Л. Старобинцем работы, внесшие значительный вклад в решение проблемы физико-химии поверхностных явлений, изучение структуры растворов и закономерностей сорбции компонентов растворов высокополимерами.

Работы в области синтеза органических соединений, выполнявшиеся на кафедре органической химии под руководством ее заведующего, профессора Ф. Г. Осипенко, были в основном сосредоточены на проблемах химии фенолов. Кроме того, в 50-е гг. начал активную научную деятельность И. Г. Тищенко (в дальнейшем член-корреспондент АН БССР). Он изучал вопросы синтеза α-окисей винилаллилкетонов и образующихся из них непредельных β-метоксикетонов, а также различные превращения полученных кетоокисей, что

позволило разработать новые подходы к методам синтеза ранее труднодоступных многофункциональных соединений фуранового ряда.

Более подробные сведения о химической науке в Белорусском государственном университете в 20–50-е гг. можно найти в [1–6].

Четвертый этап развития научных исследований по химии охватывает период с середины 50-х до конца 70-х гг. В это время постепенно создавались все более благоприятные условия для выполнения научных исследований, росло количество научных сотрудников, аспирантов на кафедрах факультета, защищались диссертации. Заметно улучшилось оснащение кафедр приборами и реактивами. На факультете были открыты две научно-исследовательские лаборатории – радиохимическая (академик М. М. Павлюченко), в которой проводилось изучение кинетики и механизма твердофазных химических реакций, и химии редких и тяжелых металлов (доктор химических наук Г. А. Шагисултанова), где выполнялись работы по химии комплексных соединений платины, кобальта и других металлов, а также германия и изучались закономерности фотохимических превращений комплексных соединений в растворах. На кафедрах неорганической и физической химии велись работы по оборонной тематике, что позволило приобрести для нужд факультета много нового оборудования.

Исследования, начатые под руководством академика Н. Ф. Ермоленко на кафедре неорганической химии, были продолжены после его ухода из университета в 1965 г. В. В. Свиридовым, ныне академиком, и трансформировались в дальнейшем в разработку проблем химии совместно осажденных гидроксидных систем и ультрадисперсных продуктов их структурно-химических превращений. На этой кафедре стало развиваться и новое направление исследований – в области фотохимии твердых веществ, в рамках которого велись работы, позволившие создать целый ряд новых процессов фотохимической регистрации информации и осаждения на различные подложки металлических пленок в виде рисунков заданной конфигурации. Выполняемые сотрудниками кафедры исследования закономерностей реакций термического разложения твердых веществ вылились в 70-е гг. в перспективное научное направление в области химии и физико-химии процессов термического разложения и горения сложных конденсированных систем, регулирования скорости горения, создания полимерно-неорганических композитов с регулируемой горючестью (эти исследования были начаты и возглавляются до настоящего времени академиком, заведующим кафедрой общей химии и методики преподавания БГУ А. И. Лесниковичем). Много внимания на кафедре неорганической химии стало уделяться и проблеме получения и изучения структуры тонких оксидных и металлических пленок и различных неорганических покрытий, в том числе покрытий, представляющих интерес для космической техники. В дальнейшем работы были продолжены на кафедре общей химии (профессор В. Ф. Тикавый).

Исследования, проводившиеся на кафедре физической химии под руководством академика М. М. Павлюченко до его ухода из университета в 1965 г., являлись продолжением ранее выполнявшихся работ по кинетике и механизму

3. Зак. 2459.

реакций термического разложения твердых веществ, взаимодействия твердых веществ с газообразными реагентами и других гетерогенных реакций, которые проводились ранее. Эти работы продолжались на кафедре и позже, без участия М. М. Павлюченко. Однако с конца 60-х гг., после того как кафедру возглавил А. А. Вечер (ныне профессор), центр тяжести в исследованиях переместился в область физической химии высоких температур и космического материаловедения. Был разработан ряд сложных экспериментальных методик изучения структурно-химических превращений керамических термостойких материалов и металлов в условиях длительного воздействия различных агрессивных сред. Стали изучаться термодинамические характеристики сплавов металлов и твердых электролитов, а также различные свойства твердых электролитов и закономерности фазовых превращений твердых веществ при действии высоких давлений. Исследования в области целлюлозных систем (окисление целлюлозы оксидами азота), начатые под руководством академика М. М. Павлюченко, были продолжены Ф. Н. Капуцким – ныне академиком. После 1972 г., когда Ф. Н. Капуцкий возглавил кафедру химии высокомолекулярных соединений, работы по целлюлозной тематике стали выполняться на этой кафедре. В 70-е гг. на кафедре физической химии начаты исследования в области термодинамики органических соединений (профессор Г. Я. Кабо). К концу 70-х гг. они трансформировались в одно из важных научных направлений, развивающихся на химическом факультете.

На кафедре аналитической химии многоплановые научные исследования стали проводиться с 1956 г., когда ее возглавил профессор Г. Л. Старобинец, ныне член-корреспондент НАН Беларуси. Здесь были начаты работы по проблемам ионообменной хроматографии и термодинамики ионного обмена. Изучались закономерности и выявлялись области практического применения ионного обмена в водно-органических средах. Успешно под руководством профессора О. Р. Скороход стали изучаться закономерности молекулярной сорбции на ионитах. С середины 60-х гг. на кафедре аналитической химии ведутся работы по физико-химии экстракционных процессов в водных и неводных системах и разрабатываются методы экстракционного разделения и очистки промышленно важных органических соединений. Позже на кафедре стали разрабатываться научные принципы функционирования ион-селективных электродов (профессор Е. М. Рахманько и профессор С. А. Мечковский).

На кафедре органической химии во второй половине 50-х гг. продолжались исследования процессов окисления непредельных кетонов и изучение химических превращений образующихся эпоксикетонов и других продуктов окисления (И. Г. Тищенко). Параллельно изучались реакции кетовинилирования органических соединений (В. Ф. Беляев), велись работы по синтезу несимметричных диацильных перекисей и термическим реакциям полигалоидных перекисей с органическими соединениями различных классов (профессор Ю. А. Ольдекоп), а также определялся химический состав различного растительного сырья. С 1963 г., когда кафедру органической химии возглавил И. Г. Тищенко, позднее ставший член-корреспондентом АН БССР, она стала центром исследований

реакционной способности непредельных органических соединений и химических превращений трехчленных карбо- и гетероциклических систем. Большинство работ было связано с изучением синтеза ацилоксиранов, а также закономерностей их химических превращений и синтеза на их основе карбоциклических и гетероциклических соединений. Стали развиваться и новые подходы к синтезу соединений рядов пиперидина и хинолизина, ряда природных лактонов, алкалоидов и др. Большой вклад в развитие этих исследований внес профессор Л. С. Станишевский. С начала 70-х гг. выполнялись работы в области химии циклопропановых соединений, которые проводятся и в настоящее время под руководством заведующего кафедрой органической химии и химии высокомолекулярных соединений профессора О. Г. Кулинковича.

С 1962 г. на химическом факультете была открыта кафедра химии высокомолекулярных соединений. Здесь начаты проводимые и до настоящего времени в НИИ ФХП работы по синтезу и исследованию свойств и каталитической активности большой группы алюминийорганических соединений – катализаторов полимеризации олефинов (В. П. Мардыкин). Велись также работы по модифицированию синтетических полимеров методами привитой полимеризации (А. И. Куриленко). В 1972 г. кафедру возглавил академик Ф. Н. Капуцкий, продолживший здесь свои исследования по химии целлюлозы, которые к концу 70-х гг. трансформировались в важное масштабное, плодотворно развивающееся научное направление по физико-химии целлюлозы и ее различных производных. Сотрудниками кафедры изучались продукты и механизм окисления целлюлозы, взаимодействие целлюлозы с диоксидом азота, процессы растворения целлюлозы и ее смесей с синтетическими полимерами в неводных растворителях и формирование из этих растворов волокон и пленок, химическое модифицирование целлюлозы и ее производных, обеспечивающее получение на их основе лекарственных препаратов.

В связи с открытием на химическом факультете в 1968 г. кафедры радиационной химии (ее возглавлял в период с 1968 по 1995 г. профессор Е. П. Петряев) стали проводиться работы по радиационно-химическому синтезу аминокислот, α-диолов, глицерина, радиационно-химическим превращениям органических веществ, радиационно-химической и химической очистке сточных вод. В настоящее время на кафедре изучаются радиационно-индуцированные свободнорадикальные превращения биологически важных соединений, а также проводятся исследования, направленные на создание новых биологически активных веществ с полезными медицинскими свойствами (руководитель профессор О. И. Шадыро). В 1986 г. на кафедре открыта лаборатория радиохимии, которая занимается изучением свойств радионуклидов чернобыльского происхождения (руководитель кандидат химических наук Г. А. Соколик).

В период с 1966 по 1974 г. на факультете существовала кафедра нефтехимии, которой руководил профессор Д. Н. Андреевский. Ее научным направлением являлось исследование термодинамических свойств и строения органических соединений. Изучались равновесия реакций дегидрогалоидирования и изомеризации широкого круга соединений – продуктов нефтехимического

синтеза. В этом коллективе были начаты работы, продолженные позднее на кафедре физической химии и в НИИ ФХП и возглавляемые профессором Г. Я. Кабо.

Материалы о научных исследованиях, выполнявшихся на химическом факультете в период с середины 50-х до начала 80-х гг., рассматриваются в [7].

Пятый период развития исследований в области химии в университете начался в 1978–1979 гг., когда основная часть научных коллективов и лабораторий выделилась из состава химического факультета, образовав Научно-исследовательский институт физико-химических проблем (НИИ ФХП). Создание института способствовало углублению и увеличению масштабов исследований, которые продолжали вестись в тесном контакте с кафедрами факультета по единой согласованной тематике, расширению возможности привлечения студентов химического факультета к научным исследованиям и подготовки специалистов с кандидатскими и докторскими степенями, а также существенно облегчило развитие работ, рассчитанных на решение конкретных практических задач – создание новых технологических процессов, материалов, методов химического анализа.

Тематика работ, выполняемых в институте и на факультете в настоящее время, представляет собой развитие тех направлений химических исследований, которые сформировались в университете ранее. Однако конкретная направленность этих работ учитывает также современные тенденции развития мировой науки, и они планируются с учетом требований к содержанию научных исследований, определяемых состоянием и нуждами экономики страны.

В данной статье не приводятся сведения о содержании конкретных работ, проводившихся в институте с момента его организации. Они подробно рассмотрены в публикациях [8–10], где приведены сведения и о тех работах, которые выполнялись и выполняются на кафедрах химического факультета независимо от института. В настоящее время в институте и на факультете осуществляются исследования во многих областях химии, о чем свидетельствуют материалы статей, которые включены в данный сборник. Назовем лишь те научные направления, которые развиваются в институте и на факультете, указав руководителей работ по каждому из этих направлений.

Основные направления исследований могут быть сформулированы следующим образом:

1. Физико-химия и научные основы практического применения ультрадисперсных и наноструктурированных систем, получаемых химическими и электрохимическими методами (академик В. В. Свиридов, академик А. И. Лесникович, профессор Г. А. Браницкий, доктора химических наук С. К. Рахманов, О. А. Ивашкевич, А. И. Кулак, Т. Н. Воробьева, Д. В. Свиридов, кандидаты химических наук Г. А. Рагойша, В. С. Гурин, М. В. Артемьев).

2. Исследование процессов химического модифицирования природных и синтетических полимеров, в том числе целлюлозы, и создание на их основе новых материалов медицинского и технического назначения (академик

Ф. Н. Капуцкий, доктора химических наук Л. П. Круль и П. Н. Гапоник, кандидаты химических наук Т. Л. Юркштович и Д. Д. Гриншпан).

3. Экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств органических веществ и термодинамическое обоснование энерго- и ресурсосберегающих технологий органического синтеза (профессор Г. Я. Кабо).

4. Органический синтез: синтез на основе реакций напряженных циклических и ненасыщенных соединений (профессор О. Г. Кулинкович, профессор Л. С. Станишевский); синтез соединений ряда азолов (доктор химических наук П. Н. Гапоник); разработка новых методов синтеза и исследование свойств биологически активных соединений белково-пептидной группы (доктор биологических наук В. М. Шкуматов).

5. Изучение радиационно-индуцированных свободнорадикальных процессов повреждения биологически важных веществ и разработка на этой основе методов создания ингибиторов гомолитических реакций с полезными медицинскими свойствами (профессор О. И. Шадыро).

6. Физико-химические основы применения экстракционных и сорбционных процессов в аналитической химии и разработка теоретических основ создания ион-селективных электродов (профессора Е. М. Рахманько, С. А. Мечковский, С. М. Лещев, доктор химических наук В. В. Егоров).

На химическом факультете и в НИИ ФХП ведутся исследования и по другим направлениям, включая квантовохимические расчеты сложных молекулярных систем (доктор химических наук О. А. Ивашкевич), физико-химическое исследование твердых электролитов, изучение взаимодействия атомарных газов с металлами (профессор А. А. Вечер) и др.

Выполняемые работы явились основой большого ряда практических разработок:

– технологические процессы утилизации различных видов техногенных отходов и природного сырья, а также химические методы выделения из них полезных элементов и соединений, в том числе драгоценных металлов;

– лекарственные препараты и материалы медицинского назначения;

– технологии изготовления различных продуктов тонкого химического синтеза;

– технологические процессы получения металлических и композиционных тонкопленочных слоев с различными функциональными и защитными свойствами;

– диагностические реагенты и методики химического анализа.

В настоящее время исследования в НИИ ФХП и на химическом факультете ведут более 20 докторов и профессоров, 120 кандидатов наук (преподавателей и научных сотрудников), 100 преподавателей и научных сотрудников без степеней, 25 аспирантов и 6 магистрантов. Ежегодно студентами пятого курса выполняется до 90–100 дипломных работ.

Представленные в данном сборнике статьи, преимущественно обзорного характера, достаточно полно отражают современное состояние исследований, которые проводятся в последние годы на химическом факультете и в неразрывно связанном с ним НИИ ФХП.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ермоленко Н. Ф., Тищенко И. Г., Баркан А. С.* // Уч. зап. БГУ. 1958. Вып. 42. С. 3–51 (Библиогр. 491 назв.).

2. *Ермоленко Н. Ф.* // Навука БССР за 50 год. Мн., 1968.

3. *Тищенко И. Г.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1971. № 3. С. 5–26 (Библиогр. 267 назв.).

4. *Старобинец Г. Л., Скороход О. Р.* // Там же. С. 26–37.

5. *Капуцкий Ф. Н.* // Белорусский государственный университет. Мн., 1971.

6. *Свиридов В. В.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 121–137.

7. *Тикавый В. Ф., Станишевский Л. С., Самохвал В. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1981. № 3. С. 3–13.

8. *Свиридов В. В.* // Там же. Сер. 2. 1987. № 3. С. 3–7.

9. Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1996. № 3. С. 5–41 (серия статей, подводящих итоги научной деятельности химического факультета и НИИ физико-химических проблем за предшествующие годы).

10. Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. к 20-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1998.

ХІМІЯ ЦВЁРДАГА ЦЕЛА
І НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.1:541.34.541.128

В. В. СВИРИДОВ, Г. А. БРАНИЦКИЙ, С. К. РАХМАНОВ

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

ВВЕДЕНИЕ

В данной статье в предельно краткой форме рассмотрены основные результаты исследований по важной в научном и практическом отношении проблеме – установлению закономерностей образования и роста частиц металла и наноструктурированных металлических и металлсодержащих пленок с использованием для этих целей окислительно-восстановительных превращений в твердой фазе и растворах. Данные исследования начались в 1960-е гг. на кафедре неорганической химии под руководством одного из авторов данной статьи – В. В. Свиридова, и далее, будучи продолжены на этой кафедре, стали одним из основных научных направлений двух лабораторий созданного в 1978 г. Института физико-химических проблем Белгосуниверситета – лаборатории химии тонких пленок и фототехнологий (руководитель Г. А. Браницкий) и лаборатории химии фотографических процессов, переименованной в 2000 г. в лабораторию ультрадисперсных и наноструктурированных систем (руководитель С. К. Рахманов).

Так как процессы образования частиц серебра не осложняются различными побочными процессами и в то же время представляют значительный интерес в связи с решением многих задач практической направленности, то именно эти процессы и их продукты стали важнейшими объектами выполнявшихся работ. Много внимания в исследованиях было уделено также и процессам, приводящим к образованию других металлов – меди, никеля в виде малых частиц и тонких пленок.

Рассмотренные ниже результаты, относящиеся к изучению фотолиза и термического разложения ряда солей серебра и фотохимического восстановления его ионов были получены в основном в 1960-е гг., но их научная значимость не снизилась за прошедшие десятилетия (Г. А. Браницкий, Н. И. Кунцевич, Г. П. Шевченко, Т. Н. Воробьева, Т. М. Пушкарева, Т. М. Леонова, Т. П. Каратаева и др.). В развитие этих работ в период 1969 – конец 1980 г. стали проводиться исследования в области химии фотографических процессов в галогенидосеребряных слоях (Г. А. Браницкий, С. К. Рахманов, В. Д. Сташонок,

Л. П. Рогач, Г. К. Левчук, О. В. Сергеева, М. В. Артемьев, Г. М. Корзун, В. В. Беленков и др.) и поиски подходов и приемов для создания новых процессов фотографической регистрации информации и новых фототехнологических процессов (Т. В. Гаевская, Л. П. Рогач, Л. И. Степанова, Г. П. Шевченко, Г. А. Браницкий, С. К. Рахманов, Н. И. Кунцевич, Т. Н. Воробьева, В. Г. Соколов, Г. А. Рагойша, Ю. В. Нечипуренко, М. И. Ивановская, В. Н. Хвалюк, В. С. Гурин и др.). Исследования химических аспектов фотографических и фототехнологических процессов получили свое практическое воплощение в решении целого ряда технологических задач и явились стимулом для развития углубленных исследований по проблеме образования и роста частиц твердой фазы – продуктов реакций химического восстановления ионов серебра и других металлов в виде малых частиц и тонких пленок.

Актуальность последних работ возросла в 1990-е гг. по сравнению с более ранними годами в связи с начавшимся во всем мире интенсивным развитием работ в области химии и физики нанодисперсных и наноструктурированных систем (nanoscience). Значительное внимание стало уделяться развитию исследований регулируемого восстановления ионов металлов с целью получения твердых продуктов в виде частиц определенного размера и формы, а также изучению закономерностей формирования при протекании этих процессов тонких пленок металлов, сплавов и нанокомпозитов на основе металлов, содержащих дополнительно оксиды. Определенное внимание стало уделяться также изучению процессов электрохимического осаждения металлов и сплавов в сравнении с процессами их химического осаждения (Г. А. Рагойша, Г. П. Шевченко, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова, Т. Н. Воробьева, Г. А. Браницкий, Е. А. Стрельцов, Л. С. Цыбульская, Т. И. Бодрых, А. Л. Рогач, Д. Л. Руткевич, А. С. Суша, Ю. А. Федутик, О. Г. Пуровская, А. А. Римская, Н. П. Осипович, Т. В. Мозолевская и др.).

Пленочные структуры «ультрадисперсный металл – оксид многовалентного металла» нашли применение в целой серии работ, направленных на создание новых методов синтеза композитных катализаторов и оценку перспективности использования металл-оксидных композитов в качестве активных элементов газовых сенсоров (Г. А. Браницкий, М. И. Ивановская, Д. И. Мычко, В. И. Ермоленко, Д. Р. Орлик, Е. Ю. Батян).

Далее в статье будут кратко рассмотрены важнейшие результаты, полученные в рамках перечисленных выполнявшихся в нашем научном коллективе исследований. Из-за краткости статьи эти результаты будут, по существу, лишь названы. Более того, мы не имеем возможности процитировать не только каждую из опубликованных научных статей, но не приводим ссылки даже на некоторые статьи, обобщающие результаты ранних исследований по узким проблемам, имея при этом в виду, что опубликован или публикуется в данном сборнике целый ряд обзоров по отдельным аспектам рассматриваемых проблем, в которых можно найти ссылки на конкретные публикации [1–15].

В процессе исследований по названным проблемам стали развиваться три новых самостоятельных направления фундаментальных исследований, только частично ориентированные на получение углубленных представлений о механизме процессов, о которых речь шла выше. В каждом из этих направлений ставятся

свои задачи из различных областей электрохимии, фотохимии и химии нанодисперсных систем. Одно из этих направлений касается изучения закономерностей электрохимических, фотоэлектрохимических и фотокаталитических процессов в наногетерогенных системах на основе полупроводниковых веществ и электропроводящих полимеров (А. И. Кулак, Д. В. Свиридов, С. К. Позняк). Второе направление относится к исследованию электрокаталитических, в том числе периодических процессов с участием в качестве электрокатализаторов наноструктурированного серебра, и разработке новых экспериментальных методов изучения кинетики быстрых электрохимических процессов с разрешением до милли- и микросекунд и измерения емкостных параметров короткоживущих промежуточных продуктов электрохимических процессов (Г. А. Рагойша). Третье направление касается синтеза и изучения структуры, химических, оптических и электрофизических свойств квантоворазмерных полупроводников и нанокомпозитов на их основе (В. С. Гурин, М. В. Артемьев, А. Л. Рогач). Сведения о результатах работ, выполненных в этих направлениях, можно получить в обзорах [16–22].

1. ФОТОЛИЗ ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА

Анализ многочисленной литературы, выполненный [23] в 1960-е гг., дал основание одному из авторов данной статьи сформулировать выводы, касающиеся факторов, определяющих возможность протекания глубокого фотолиза веществ с ионной кристаллической структурой, который приводит к образованию частиц фазы металла [24, 25]. Был четко определен характер химических превращений анионных дырок, образующихся при поглощении кристаллами световых квантов и обеспечивающих возможность накопления первичных продуктов фотовосстановительного процесса, что делает возможным далее его превращение в частицы металлической фазы, а также обсуждены факторы, обеспечивающие эффективное протекание фотолиза очень многих соединений серебра, и причины большей светочувствительности этих соединений по сравнению с соединениями других металлов. Заметим, что в настоящее время эти представления существенно более детализированы только в отношении начальных стадий фотолиза галогенидов серебра, подробно изучавшихся во многих работах, посвященных выяснению природы фотографической чувствительности галогенидосеребряных слоев.

В исследованиях, выполненных в нашем научном коллективе, ставилась задача проанализировать характер формирования и роста частиц серебра при фотолизе целой серии поликристаллических соединений серебра: оксалата, сульфата, роданида, хлорида и бромида. Параллельно были получены и некоторые результаты, позволяющие сравнить характер этих процессов при фотолизе и радиолизе нескольких из изучавшихся соединений серебра. Электронно-микроскопические исследования показали, что во всех случаях формирование частиц серебра происходит преимущественно на дефектных участках поверхности кристаллов. Эти частицы декорируют ступени роста, границы блочной структуры, участки выхода дислокаций на поверхность кристаллов и области вблизи таких участков. Общая концентрация частиц серебра на ранних стадиях фотолиза оксалата, сульфата и

роданида серебра мало отличается для разных солей и составляет $1{,}2\times10^{-1}$ мкм^2. При этом характерно, что во всех случаях рост частиц серебра прекращается после достижения ими определенного и очень небольшого размера – 50–100 нм для разных случаев и что новые частицы серебра образуются преимущественно вблизи ранее сформировавшихся, но, как правило, на некотором расстоянии от них. После достижения растущими частицами предельных размеров начинается агрегация частиц, и их общее количество, фиксируемое на электронно-микроскопических снимках, уменьшается. Процесс формирования и роста радиолитических частиц отличается от рассмотренного лишь некоторыми деталями.

Быстрый рост частиц серебра на начальной стадии процесса, пока они не достигают предельного размера, свидетельствует о том, что вероятность фотовосстановления иона серебра, находящегося в контакте с растущей частицей, существенно больше по сравнению с вероятностью восстановления иона, находящегося на расстоянии. По существу, можно говорить, что растущие «активные» частицы катализируют процесс фотовосстановления. Прекращение роста указывает на изменение состояния границы раздела серебро – соль серебра. Можно думать, что в момент прекращения роста происходит перестойка структуры частицы и граничного слоя кристалла, что приводит к резкому уменьшению вероятности присоединения к растущей частице новых атомов серебра. Наличие деформации, вызываемой растущей частицей в решетке соприкасающегося слоя соли, обусловливает повышение вероятности формирования новых частиц вблизи растущей частицы.

Иная картина наблюдалась при изучении фотолиза кристаллов бромида и хлорида серебра. В этих случаях образуется значительно меньшее количество частиц серебра (20–200 мкм^2) и они достигают в процессе роста больших размеров (до 350 нм).

Таким образом, галогениды серебра отличаются от других его солей по характеру образования и роста твердого продукта реакции. Причина этого различия в выполненных исследованиях связывается с особенностями роста частиц твердой фазы при разложении галогенидов серебра, в которых участвуют подвижные и легко возникающие межузельные ионы Ag^+.

Фотолиз всех перечисленных солей серебра интенсифицируется под слоем воды, и при этом частицы серебра достигают гораздо большего размера. Этот результат, а также большое количество наблюдений, сделанных в нашем научном коллективе при изучении фотолиза различных твердых веществ, указывают на облегчение протекания процесса фотолиза твердых веществ на поверхности кристаллов, соприкасающихся с водой или сорбировавших воду. В то же время фотохимическое восстановление ионов серебра в водных растворах практически не протекает, если в системе отсутствуют активные компоненты, обладающие химической активностью по отношению к ионам Ag^+ (это, в частности, характерно для раствора, содержащего муравьиную кислоту или ионы SO_3^{2-}).

2. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА

В отличие от ионов Ag^+ в водном растворе, для которых склонность к фотовосстановлению слабо выражена, ионы Ag^+, адсорбированые на поверхности некоторых твердых веществ – прежде всего ZnO и TiO_2, подвергаются более или менее эффективному фотовосстановлению, в котором оксиды выполняют роль фотокатализаторов (фотосенсибилизаторов). В некоторых случаях квантовый выход фотохимической реакции может достигать предельно возможной величины – единицы. Исследование, выполненное в коллективе кафедры неорганической химии еще в 1960-е гг., показало, что фотокаталитическое восстановление ионов Ag^+ сопровождается окислением этих ионов до Ag (II) с образованием оксисоли Ag_7NO_{11}, а также образованием нерастворимого соединения Ag (I) – оксида Ag_2O. Характерно, что при облучении разбавленного раствора соли серебра, содержащего частицы фотокатализатора ZnO, практически все серебро, осаждающееся на поверхности оксида, находится в валентном состоянии Ag (I). Окисленная форма серебра не образуется, если в растворе или на поверхности фотокатализатора имеются органические вещества. Появление нерастворимой формы Ag (I) можно объяснить тем, что параллельно с окислением ионов Ag^+ происходит окисление фотодырками малых частиц серебра, а также фотовосстановление уже сформировавшегося соединения серебра (II). Сходным образом протекает фотокаталитическое превращение Ag^+ на поверхности TiO_2, хотя соотношение между выходом различных продуктов оказывается иным. Сопутствующее фотовосстановлению ионов металла фотоокисление этих ионов отмечено в работах, проводившихся в нашем коллективе и при исследовании фотохимических превращений соединений палладия (II) на поверхности TiO_2.

Оксиды ZnO и TiO_2, как было установлено, выполняют функции фотокатализатора и в смеси порошков, содержащих это вещество и твердые соли серебра. В этом случае параллельно с металлическим серебром зафиксировано образование Ag_2O.

Систематическое исследование свойств многих образцов оксидов TiO_2 и ZnO, отличающихся по условиям термообработки (температура и атмосфера при прокаливании), а также по наличию примесей различных ионов в решетке, позволило выявить сложную картину влияния этих факторов на их фотокаталитическую активность (ФА), свидетельствующую об отсутствии соответствия между величиной ФА и энергетическим (зонным) строением, определяющим электрофизические объемные свойства оксида, и установить, что ФА низкотемпературной модификации TiO_2 – анатаза существенно выше ФА рутила. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ФА определяется соотношением скоростей фотовосстановительного и фотоокислительного процессов, протекающих на различных участках поверхности оксида, что зависит от характера неоднородности поверхности. При изучении начальных стадий фотовосстановления ионов Ag^+ на образцах TiO_2 с различной предысторией было установлено существование корреляции между ФА и концентрацией кислотных центров на поверхности TiO_2, а также между ФА и концентрацией дефектов в решетке TiO_2, ответственных за характерные для его различных образцов диэлектрические потери. Сильная гидратация

поверхности TiO_2 приводит к падению ФА. Именно поэтому для формирования активной формы этого оксида необходимо прокаливание гидроксида титана, первоначально образующегося при гидролитических процессах в водной среде. Установлено, что прокаливание $TiO_2 \cdot nH_2O$, сформировавшегося в виде тонкой прозрачной пленки, до 400 °С, когда появляется кристаллическая модификация TiO_2 (анатаз), приводит к росту ФА до трех порядков. Различие в несколько порядков наблюдалось и для ФА образцов TiO_2, осажденных и прокаленных в различных условиях, причем это различие никак не было связано с величиной удельной поверхности образцов оксида.

Труднопрогнозируемое влияние условий приготовления фотокатализаторов на их ФА следует связывать с необходимостью появления на их поверхности условий для пространственного разделения восстановительного и окислительного процессов и протекания их с сопоставимой скоростью. Можно полагать, что при облучении TiO_2 и ZnO (полупроводники *n*-типа) под влиянием окислительного процесса, вызываемого выходящими на поверхность кристаллов дырками, происходит локальный разгиб зон в областях, в которых могут протекать восстановительные процессы. Там образуются площадки сбора восстановленных ионов серебра и формирование его малых частиц. Подробнее этот вопрос рассмотрен в [16–19].

Электронно-микроскопическое исследование показало, что фотолитические частицы серебра распределяются по поверхности TiO_2 (изучались тонкие пленки этого оксида) достаточно равномерно, причем их концентрация на единицу поверхности оказывается сопоставимой с характерной для фотолиза кристаллических солей серебра (п. 1). Если облучение производится при большой концентрации ионов серебра в растворе, то на поверхности фотокатализатора могут образоваться частицы (возможно, агрегаты частиц серебра) с размерами до микрометра и более, а также пластинки серебра такого размера с хорошо ограненными контурами. Параллельно образуются и нити серебра.

3. ФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

В процессе проведения исследований закономерностей фотохимических превращений твердых веществ на большом количестве примеров наблюдался эффект существенного повышения скорости фотолиза галогенидов серебра и достигаемой при этом глубины фотолиза в гетерогенных системах «хлорид или бромид серебра – хлорид или бромид меди (I) или других металлов» (смеси высокодисперсных порошков и пленки, полученные совместным распылением двух веществ в вакууме). В этих системах происходит эффективное разделение пар электрон–дырка на границе между контактирующими компонентами гетероструктур. В пленочных структурах, состоящих из наночастиц галогенидов с размерами 30–50 нм, эффект усиления фотолиза проявляется гораздо четче, чем в смесях порошков с размерами частиц порядка сотен нанометров. Прогрев окрашенных при облучении образцов приводит к восстановлению исходной окраски. Сходное действие может оказывать и облучение фотолизированной системы длинноволно-

вым светом из области спектра, выходящей за пределы собственного поглощения светочувствительного галогенида. В случае системы «галогенид серебра – галогенид меди (I)» эффективное разделение пар электрон–дырка на границе контакта между компонентами гетероструктур обусловлено улавливанием дырок-атомов галогена ионами Cu^{2+}, принадлежащими контактирующим кристаллам CuHal, в результате чего образуется $CuHal_2$. Фотообесцвечивание облученных пленок обусловлено фотоэмиссией электронов малыми частицами серебра и восстановлением в результате этого ионов Cu^+. Освобождающиеся при этом ионы Hal^- восполняют дефицит ионов, образующийся в кристаллах галогенида при фоторазрушении частиц серебра. Связывание галогена является причиной повышения эффективности фотолиза и других рассматриваемого рода светочувствительных систем. Если это связывание обратимо, то создаются условия для восстановления исходной окраски при прогреве и соответственно проявляется фотохромный эффект.

Стабилизация разделенных пар электрон–дырка за счет улавливания тех и других в различных областях кристаллов, по-видимому, обусловливает и наличие фотохромии в изучавшихся в 1960–70-е гг. фотохромных соединениях, относящихся к системам халькогенид ртути – галогенид ртути и халькогенид серебра – галогенид ртути. Наряду с ранее описанными фотохромными соединениями $HgHal_2 \cdot 2HgX$ и $HgHal_2 - Ag_2S$, где Hal – Cl, Br, I; X – S и Se, были обнаружены и некоторые новые фотохромные соединения (нестехиометрические халькогенидогалогениды $HgI_2 \cdot nHgS$, $HgI_2 \cdot nAg_2S$ и др., где n может быть как больше, так и меньше двух). Можно полагать, что в ртутных фотохромных соединениях фотоэлектроны отщепляются от анионов Hal^- и улавливаются полимерными катионами $(Hg_3S_2)_n^{2n+}$, которые вместе с анионами Hal^- формируют кристаллическую решетку халькогенидогалогенидов.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания многих наногетероструктур, в которых происходит разделение зарядов и релаксационные процессы протекают с малой скоростью. В связи с этим появляется новая, пока экспериментально не реализованная задача использования эффекта фотоактивирования для регулирования активности или селективности некоторых сложных катализаторов.

Благодаря своим специфичным фотохромным свойствам, значительный интерес представляют и халькогенидогалогениды. Эти полупроводниковые соединения с практически не изученными свойствами заслуживают дальнейшего систематического исследования с использованием современного арсенала экспериментальных методов физики.

4. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Закономерности формирования частиц металла при термическом разложении твердых веществ подробно изучались коллективом кафедры неорганической химии в 1960-е гг., причем лишь на примере реакции термолиза оксалата серебра. Это вещество разлагается, не плавясь, при температуре 120–140 °С, и при этом

образуются лишь два продукта – серебро и CO_2. Кинетические кривые термолиза $Ag_2C_2O_4$ имеют типичный для такого рода реакций S-образный вид, что свидетельствует о повышении скорости реакции по мере накопления твердого продукта. С учетом ранее существовавших представлений о механизме термолиза твердых веществ такой вид кривых термического разложения обычно рассматривался как результат автокаталитического действия на реакцию твердого продукта. Результаты выполненного электронно-микроскопического исследования внесли ясность в вопрос о реальной причине S-образной формы кинетических кривых. Было установлено, что процесс развития реакции на начальной стадии очень схож с процессом фотолиза солей серебра (см. п. 1): реакция начинается на отдельных местах поверхности кристаллов, преимущественно вблизи точек выхода дислокаций, и на других поверхностных различимых в электронном микроскопе дефектах, причем растущие частицы очень быстро прекращают свой рост, достигая несколько большего размера, чем при фотолизе, – до 200–400 нм. Общее же количество частиц, растущих в данный момент, не уменьшается во времени, а, наоборот, возрастает по мере протекания реакции (по мере заполнения поверхности разлагающегося кристалла частицами), причем новые частицы преимущественно возникают вблизи (но не непосредственно в контакте с первоначально образовавшимися, а на некотором небольшом расстоянии от них). Именно увеличение по мере протекания реакции количества наночастиц серебра, растущих в данный момент, является причиной увеличения скорости, что определяет S-образный вид кинетических кривых.

Полученные результаты указывают на то, что как при фотолизе и радиолизе, так и при термолизе реакция локализуется на контакте между растущими частицами и матрицей, и поэтому можно говорить об автокаталитическом эффекте при фотолизе, радиолизе и термолизе, производимом образующимся серебром. В то же время ускорение реакции, сопровождающее термолиз по мере накопления твердого продукта, нельзя считать непосредственным следствием автокатализа, оно может быть приписано деформирующему действию, производимому растущими частицами на решетку разлагающейся соли, что способствует повышению вероятности образования новых зародышей продукта реакции вблизи ранее сформировавшихся. Причиной прекращения роста частиц продукта (это характерно, как указывалось выше, также для фотолиза и радиолиза оксалата и других солей серебра) может быть либо перестройка структуры нанокристаллов серебра после достижения ими определенного размера, что приводит к потере его каталитической активности, либо нарушение контакта на границе раздела серебро – разлагающийся кристалл и рекристаллизация поверхности соли, соприкасающейся с поверхностью наночастиц, либо оба эти эффекта.

Исследование кинетики и характера локализации продукта фотолиза и термолиза на поверхности кристаллов $Ag_2C_2O_4$ позволили установить, что предварительное облучение вызывает существенное увеличение скорости образования частиц серебра при термическом разложении, однако этот эффект становится заметным только после достижения значительной степени разложения $Ag_2C_2O_4$, обусловленной облучением (по крайней мере, до нескольких процентов). Не останавливаясь на конкретных результатах экспериментального исследования особенностей тер-

молиза предварительно облученного оксалата серебра, отметим лишь, что причиной этого ускорения является не увеличение скорости реакции на контакте серебро – $Ag_2C_2O_4$ (т. е. собственно автокатализ), а повышение дефектности кристаллов $Ag_2C_2O_4$, обусловленное деформирующим действием продукта разложения кристаллической решетки $Ag_2C_2O_4$, что приводит к увеличению вероятности образования частиц серебра.

Этот результат, по существу, указал на неперспективность использования эффекта увеличения скорости термического разложения солей серебра после предварительного облучения для создания термически проявляемых фоторегистрирующих систем, что до работ нашего коллектива не было очевидным.

В процессе исследований закономерностей фотолиза и термического разложения соединений серебра было установлено, что все эти соединения могут разлагаться с образованием высокодисперсного серебра при растирании порошкообразных образцов этих соединений, причем при сильном растирании может разложиться значительная часть растираемого вещества (степень разложения может достигать нескольких десятков процентов). Такое механохимическое, или трибохимическое, разложение обусловлено, как можно полагать, появлением малых очагов локального разогрева в микрообъемах растираемого вещества, где происходит раскалывание кристаллов или деформация решетки. Легкость осуществления глубокого разложения соединений серебра, по-видимому, связана со значительной склонностью формирующегося в зоне разогрева атомарного серебра или его кластеров к образованию агрегатов. Скорость этого процесса превышает скорость других элементарных процессов, следующих за разрывом химических связей между атомами серебра и кислорода. Образцы частично разложившегося оксалата серебра, как показало исследование, характеризуются существенно большей скоростью термического разложения по сравнению с исходными образцами этой соли. Это может быть обусловлено как каталитическим действием трибохимически полученного серебра на реакцию термолиза, так и появлением в процессе дробления и растирания дефектов в кристаллической решетке оксалата серебра.

Изучение трибохимических эффектов в соединениях других металлов показало, что склонность к разложению при растирании и дроблении кристаллов характерна для многих соединений, причем даже тех, в которых первичные продукты разложения могут реагировать между собою. Это, в частности, характерно для карбоната кобальта.

Возможность трибохимического разложения должна обязательно учитываться при подготовке высокодисперсных объектов исследования с использованием различных физических методов.

5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДО МЕТАЛЛОВ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Из реакций этого типа, пожалуй, можно назвать только одну реакцию, находящую широкое практическое применение, – восстановление галогенидов серебра, входящих в состав фотографических слоев, при проведении операции фото-

графического проявления. Хотя разработке приемов фотографического проявления различных фотослоев с учетом требований к получаемому изображению уделялось большое внимание, однако общие закономерности этих реакций пока далеки от полного выяснения. Полученные в нашем коллективе результаты вносят определенный вклад в их понимание.

Недостаточная изученность реакций низкотемпературного восстановления твердых веществ обусловила немалые трудности в физико-химическом обосновании методик получения фотографических изображений для случаев, когда предъявляются нестандартные требования к их качеству, условиям получения, составу компонентов фотослоев. Далеко не всегда можно оценить на основании сведений о закономерностях процессов, протекающих на различных стадиях получения фотографических изображений, предельные возможности повышения чувствительности и уменьшения содержания соединений серебра в фотослое при использовании конкретных условий проявления заданного типа фотослоев.

В 1970-е гг. была очень актуальной задача существенного снижения содержания соединений серебра в фотослоях без ухудшения их качества. Уменьшение содержания этих соединений (при одновременном уменьшении толщины эмульсионного слоя) представлялось важным и для решения актуальной технической задачи создания фотослоев с более высокой разрешающей способностью, которые бы обеспечивали сохранение высокой размерной стабильности элементов изображения при хранении снимков, что требует использования предельно тонких фотоэмульсионных слоев. Проводя исследования в этом направлении, коллектив кафедры неорганической химии и НИИ ФХП выявил ряд ранее неизвестных особенностей реакций восстановления галогенидов серебра, протекающих в фотослоях при проведении операций их химико-фотографической обработки.

Были уточнены до настоящего времени недостаточно четко определенные условия, при которых в процессе восстановления экспонированных фотослоев образуется серебро в виде волокон и изометрических частиц, и предложена модель, позволяющая представить связь между формой частиц серебра, образующихся при проявлении, и соотношением скоростей собственно восстановления ионов серебра и их транспорта к месту реакции. Это дало дополнительные возможности для оценки ожидаемой оптической плотности проявленного изображения. Были найдены новые подходы к значительному повышению оптической плотности серебряного изображения путем химического диспергирования серебра, формируемого при обычной методике проявления, что обеспечило значительное повышение достигаемой чувствительности фотоматериалов различного технического и медицинского назначения (в 2–10 раз для различных фотослоев) и позволило предложить конкретные варианты решения проблемы существенного уменьшения расхода серебра при приготовлении фотослоев (до нескольких раз). Были разработаны также принципы и методики усиления изображений на фотослоях, содержащих уменьшенное до десяти раз количество серебра, посредством осаждения на частицы слабого проявленного изображения неблагородных металлов из растворов химического осаждения.

Важным практическим следствием изучения процессов формирования и роста частиц серебра, протекающих при проявлении, явилась также разработка новых

принципов получения изображений на галогенидосеребряных слоях, обеспечивающих появление окраски у изображений без использования окрашенных пигментов и без участия в проявлении красителей. Было разработано несколько вариантов получения полихромных (многоцветных) изображений.

Систематические сведения о сущности процессов усиления фотографических изображений и получения полихромных изображений можно найти в работах [2, 4]. В п. 7 данной статьи также приводятся краткие сведения о физико-химической сущности процессов, лежащих в основе перечисленных технологических решений, и сообщаются общие сведения о закономерностях реакций химического осаждения различных металлов в растворах.

Исследования закономерностей процессов, протекающих на начальной стадии реакций, обусловливающих проявление, т. е. локальное протекание восстановления ионов серебра, принадлежащих экспонированному фотослою, позволили установить возможность и условия повышения разницы в оптической плотности проявленного серебряного изображения на экспонированных и неэкспонированных участках фотослоя. Именно различие в скорости восстановления микрокристаллов галогенида серебра, экспонированных и не подвергавшихся фотохимическому воздействию, при минимальной дозе падающего на слой излучения, определяет фотографическую чувствительность фотослоев. Эффективность проявления удалось повысить за счет использования восстанавливающего (проявляющего) раствора сложного состава, включающего два восстановителя, слабо действующий растворитель поверхностного слоя кристаллов галогенида серебра и ингибитор каталитической активности центров чувствительности в фотослоях, на которых формируются катализирующие процесс восстановления центры скрытого изображения, что понижает вероятность их функционирования в качестве начальных центров восстановления неэкспонированных кристаллов галогенида. В таком растворе обнаруживается повышение скорости восстановления слабо экспонированных микрокристаллов галогенида, которые при обычном режиме проявления ведут себя подобно неэкспонированным микрокристаллам. Разработанный прием проявления обеспечивает повышение фотографической чувствительности от нескольких до 10 раз.

Полученные в нашем коллективе результаты исследования фотографического процесса на галогенидосеребряных носителях светочувствительности подтвердили рассматриваемую в литературе идею относительно того, что центрами фотографического проявления в этих фотослоях являются малоатомные кластеры серебра, стабилизированные кластерами или наночастицами Ag_2S, т. е. наногетероструктуры Ag_n/Ag_2S. Вполне естественно, что такого рода центры могут возникать только на химически сенсибилизированных фотослоях, в которых сформированы на стадии их приготовления сульфидосеребряные центры и малоатомные кластеры серебра, не обладающие каталитической активностью. Неэффективность малоатомных частиц серебра, возникающих при фотолизе чистых, не активированных кристаллических соединений серебра, и в том числе бромида серебра, как каталитически активных центров обусловливает малое различие в скорости восстановления не облучавшихся и получивших небольшую экспозиционную дозу микрокристаллов галогенида серебра. Существенное повышение светочувствительности

галогенидосеребряных фотослоев достигается лишь в результате их химической сенсибилизации, создающей центры чувствительности, о которых речь шла выше. Способность к проявлению несенсибилизированных слоев галогенида и других соединений серебра появляется только после образования гораздо более крупных частиц фотолитического серебра, чем в сенсибилизированных фотослоях.

Недостаточная эффективность фотолитического серебра как катализатора является одной из причин малой фотографической чувствительности изучавшихся в нашем коллективе еще в 1950-е гг. фотослоев на основе ацетиленида серебра Ag_2C_2. Экспозиции, обеспечивающие появление проявляемого скрытого изображения на этих слоях, на два порядка меньше экспозиций, обеспечивающих появление при облучении видимого изображения, в то время как на изготовляемых промышленным способом галогенидосеребряных слоях различие в дозах, обеспечивающих проявление центров и видимое потемнение, составляет пять-шесть порядков.

Следует, однако, отметить, что важнейшим фактором, обусловливающим особую роль галогенидов серебра (точнее, бромида серебра и твердых растворов небольшого количества иодида в бромиде) в высокочувствительных фотографических материалах, является, кроме малого размера центров проявления, также и локализованный характер фотохимического процесса, протекающего в кристаллах соли серебра. Выше было отмечено, что при фотолизе кристаллов бромида и хлорида серебра образуется существенно (на порядок) меньшее количество наночастиц серебра по сравнению с другими солями серебра. В случае сенсибилизированых фотослоев при экспонировании образуется только одна или несколько частиц центров проявления, что, однако, вполне достаточно для обеспечения полного восстановления фотоэмульсионного зерна.

Таким образом, можно говорить о двух факторах, определяющих особое место галогенидов серебра среди других соединений как носителя фотографической чувствительности: малый размер кластеров серебра, входящих в состав центров проявления, и предельно локализованный характер фотолиза, обеспечивающий появление лишь малого количества частиц фотолитического серебра.

Наши исследования и литературные данные позволили сделать вывод о том, что процесс химической сенсибилизации протекает менее эффективно и в случае модельных фотослоев, содержащих соединения серебра, не относящиеся к разряду галогенидов. Что касается квантового выхода процесса фотолиза, то в этом отношении галогениды серебра не отличаются от других его соединений: во всех случаях предельное значение квантового выхода не может быть больше единицы.

Имея в виду все сказанное, можно с определенностью утверждать, что галогениды серебра являются уникальным носителем светочувствительности, с которым не могут конкурировать по достигаемой величине этого параметра любые другие светочувствительные соединения.

Исследования процессов восстановления труднорастворимых веществ, выполнявшиеся в научном коллективе, о работах которого идет речь в данной статье, позволили получить ряд других заслуживающих упоминания здесь результатов, указывающих на неодинаковый характер роста частиц серебра при восстановле-

нии различных его соединений и образцов одного и того же соединения, отличающихся размерами частиц и условиями облучения.

При рассмотрении особенностей химического восстановления в водной среде труднорастворимых соединений как серебра, так и других металлов существенное значение имеет то, участвуют ли в реакции непосредственно ионы металла, принадлежащие кристаллической решетке, или же ионы, перешедшие предварительно из кристаллов в раствор. Как это следует из литературных данных, содержание которых мы здесь не имеем возможности рассматривать, при проявлении галогенидосеребряных фотографических слоев процесс восстановления идет параллельно по двум названным путям, причем при реально используемых условиях обработки фотослоев роль второго пути оказывается превалирующей. Такие особенности реакции восстановления галогенидов серебра создают немалые трудности в оценке роли каждого направления реакции в конкретных условиях ее проведения и прогнозировании характера морфологии и структуры продукта. В частности, имеются основания полагать, что за образование волокнистого серебра при восстановлении его галогенидов, о чем речь шла выше, ответственность может нести не только специфика диффузии (транспорта в растворе к месту реакции) участвующих в реакции ионов серебра, но и преимущественное участие в реакции ионов Ag^+, принадлежащих кристаллической решетке (перемещающихся к зоне реакции по междоузлиям или находящихся непосредственно в контакте с растущими кристаллами серебра).

Можно полагать, что только этот последний процесс несет ответственность за наблюдавшееся в нашем научном коллективе образование волокнистого серебра при восстановлении фотоэмульсионных микрокристаллов очень плохо растворимого ацетиленида серебра (эти результаты относятся к концу 1950-х гг.), а также восстановлении нанодисперсного иодида серебра с размерами частиц 75–100 нм (новые результаты исследования, выполняемого в настоящее время). Интересно, что при восстановлении нанокристаллов AgI меньшего размера (10–40 нм) образуются круглые частицы серебра.

Заметим, что в тех случаях, когда растворимость твердых соединений серебра достаточна для обеспечения участия в реакции ионов Ag^+, переходящих в раствор при медленном протекании реакции, создаются условия для образования серебряных кристаллов достаточно большого размера. Это наблюдалось при изучении локализации реакции восстановления кристаллов оксалата серебра в водном растворе гидроксиламина, когда формируются кристаллы серебра с четкой огранкой с размерами до 3 мкм и более.

Интересно, что наночастицы серебра, образующиеся при фотолизе $Ag_2C_2O_4$, не выполняют роли центров локализации продукта восстановления: помещение в раствор восстановителя облученных образцов оксалата серебра приводит к появлению новых частиц в дополнение к уже образовавшимся фотолитическим частицам. При этом характерно, что скорость восстановления $Ag_2C_2O_4$ после предварительного облучения увеличивается. Можно полагать, что, как и при термическом разложении оксалата серебра, увеличение скорости реакции облученных образцов не связано с каталитическим действием частиц серебра с размерами, доста-

точными для их наблюдения в электронном микроскопе, а обусловлено появлением дефектов в кристаллах в процессе формирования фотолитического серебра.

Рассмотренные результаты имеют существенное значение для препаративной химии твердого тела, свидетельствуя о целесообразности использования для получения частиц серебра с заданными требуемыми геометрическими параметрами различных труднорастворимых соединений этого металла.

6. КОНТАКТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Хотя эффект контактного вытеснения, основанный на восстановлении ионов металлов, находящихся в растворе, более активным металлом, приведенным в контакт с раствором, давно известен и его природа в общем понятна, однако в коллективе, сотрудниками которого являются авторы статьи, в последние годы удалось получить ряд принципиально новых результатов, характеризующих закономерности этих процессов.

Прежде всего заслуживает внимания тот установленный факт, что основной процесс, который можно рассматривать как процесс переноса электронов от металла к восстанавливаемым ионам, при восстановлении ионов благородных металлов медью, никелем и цинком, как правило, сопровождается протеканием побочных процессов. При восстановлении ионов серебра никелем и цинком параллельно может происходить выделение водорода. Тот же эффект наблюдается при восстановлении ионов золота (в составе комплексов) никелем. Восстановление ионов благородных металлов медью сопровождается окислением меди с участием кислорода воздуха. Протекание рассмотренных процессов может существенно усложнить проведение операции получения пленки металла хорошего качества на поверхности другого металла, способного участвовать в контактном восстановлении. В то же время этот процесс благоприятно сказывается на формировании зародышей металлической фазы на поверхности металла, используемого в качестве подложки для электрохимического осаждения на нем другого металла. Сверхстехиометрическое растворение металла-восстановителя способствует образованию при реакции продукта в виде твердого раствора или интерметаллида (при осаждении меди на поверхности олова обнаружено образование интерметаллидов Cu_6Sn_5 и $CuSn_3$).

Другая интересная особенность рассматриваемых процессов заключается в том, что при большой скорости реакции продукт может выделяться не в виде малых частиц, как при обычной реакции восстановления ионов металла, которые, находясь в контакте, могут образовывать сплошную пленку, а в виде нитевидных и дендритных структур сложной геометрической конфигурации, причем этот процесс может сопровождаться также образованием высокодисперсного металла, и в том числе способного образовывать стабильный золь. Отдельные результаты исследования этих интересных явлений рассмотрены в статье [12], напечатанной в данном сборнике.

Можно полагать, что реакции контактного восстановления можно будет использовать для получения нанодисперсных металлов и сплавов, а также различных наноструктур, формируемых путем сращивания наночастиц.

7. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ И ИХ МЕХАНИЗМ

Реакции химического осаждения металлов в растворах (ХОМ) исследовались под разными углами зрения в научном коллективе, которому принадлежат авторы статьи, на протяжении тридцати лет. Большой объем информации, полученной в процессе этих исследований, может быть отнесен к четырем блокам:

1. Изучение закономерностей протекания этих реакций в растворах, содержащих различные восстановители при разных их концентрациях и восстанавливаемые ионы в виде разных комплексов, и выяснение закономерностей формирования твердой фазы на различных стадиях реакции.

2. Изучение синтетических аспектов процессов формирования при использовании рассматриваемого типа реакций пленок металлов различного состава с различной фазовой структурой и морфологией и установление связи между структурными параметрами пленок и их свойствами, определяющими перспективность использования этих пленок для различных целей. Значительное внимание в последнее десятилетие уделялось также сопоставлению закономерностей химического осаждения и формирования пленок того же или сходного состава при действии электрического тока.

3. Выявление возможностей и реальных путей использования реакций ХОМ для избирательного селективного осаждения металлов на отдельные места подложек или на отдельные участки пленок с нанесенным на нее светочувствительным веществом или светочувствительной композицией. Эти работы тесно увязывались с задачами фототехнологии и химии фотографических процессов.

4. Синтез ультрадисперсных металлов и биметаллических систем с регулируемым размером и формой частиц.

По каждому из этих направлений исследований опубликовано большое количество работ, ссылки на которые можно найти в ранее цитированных обзорах.

В данной статье мы затронем только некоторые вопросы, относящиеся к наиболее общим особенностям реакций химического осаждения металлов, недостаточно полно рассмотренным в предыдущих обзорах.

Оправдано отдельно рассматривать особенности:

а) начальной стадии реакций ХОМ, приводящей к образованию устойчивых начальных центров формирования частиц твердой фазы либо непосредственно в объеме раствора, либо на поверхности каких-либо частиц и на твердых поверхностях, катализирующих этот процесс;

б) последующей стадии, когда происходит рост первоначально образовавшихся малых частиц, а также формируются их агрегаты, в частности, в виде пленочных структур. Механизм второй стадии реакции гораздо лучше понятен. На этой стадии реакция носит, как правило, автокаталитический характер. При этом

характерно, что в большинстве случаев рост частиц твердой фазы прекращается не из-за уменьшения концентрации реагентов по мере протекания реакции, а как результат пассивации поверхности продукта, что приводит не только к уменьшению, но и к полному исчезновению каталитической активности.

Большинство окислительно-восстановительных каталитических реакций на поверхности металлов и в том числе автокаталитические реакции ХОМ протекают по электрохимическому механизму. Это означает, что на разных местах поверхности металла идут одновременно окислительный – анодный процесс, приводящий к переносу электронов реагента к катализатору, и восстановительный – катодный процесс, обусловленный переносом электронов к восстанавливаемым частицам. При этом лимитирующей может быть либо та, либо другая стадия.

Полученные в нашем коллективе результаты служат дополнением к результатам исследований по проблеме рассматриваемого электрохимического механизма, выполненных другими коллективами. Из наших работ следует, что по электрохимическому механизму протекают реакции восстановления ионов никеля борогидридом, ионов меди формальдегидом, ионов висмута и никеля комплексами титана (III) и другие.

Сказанное не означает, что анодная и катодная стадии идут совершенно независимо. Их взаимное влияние, механизм которого здесь не рассматривается, обычно выражается в том, что наличие восстанавливающихся ионов в растворе влияет на скорость окисления восстановителя и наоборот. Характерно, что для реакций восстановления борогидридом обычно анодная стадия является лимитирующей. Именно ее скорость определяет скорость протекания всей реакции ХОМ. Исследование показало, что механизм начальной стадии реакций восстановления ионов никеля борогидридом и ионов висмута комплексами титана, когда происходит формирование частиц металлов, не носит электрохимический характер. Точно так же нельзя применить модель электрохимического механизма к рассмотрению начальной стадии реакции восстановления ионов Ag^+.

Достаточно подробно изучена начальная стадия радиолитического восстановления ионов Ag^+ и показано, что заметной устойчивостью в водном растворе (в особенности в полимерной среде) обладают малоатомные кластеры Ag_n, где n – несколько единиц, а также соответствующие положительно заряженные ионы, которые обнаружены и при изучении начальных стадий некоторых реакций химического восстановления ионов Ag^+. Процесс роста этих малоатомных кластеров при радиолизе протекает по двум параллельно функционирующим механизмам: посредством постепенного присоединения ионов Ag^+ к нейтральным кластерам или атомам Ag с последующим присоединением электронов: $Ag_n + Ag^+ \rightarrow Ag_{n+1}^+ + e \rightarrow Ag_{n+1}$, а также путем агрегации малоатомных кластеров: $Ag_n + Ag_m \rightarrow Ag_{n+m}$. Можно предполагать, что оба эти процесса играют роль в формировании малоатомных частиц серебра и при химическом восстановлении ионов Ag^+. Однако с учетом известной закономерности этих реакций – резкого увеличения скорости после индукционного периода можно утверждать, что после достижения частицами металла определенного размера увеличивается вероятность переноса к ним электронов от молекул или ионов восстановителя, т. е. с этого момента частица Ag_n начинает проявлять каталитическую активность. Величина n, определяющая

границу между размерами каталитически активных и неактивных частиц, зависит от характера взаимодействия Ag_n-центров с поверхностью, на которой они локализованы. В случае галогенидосеребряных фотослоев каталитическую активность могут проявлять частицы Ag_4 или Ag_5^+, стабилизированные решеткой галогенида (возможно, кластерами или наночастицами сульфида Ag_2S). В других случаях, и в особенности в объеме раствора, минимальное значение n больше. Однако определенное заключение относительно конкретных значений (n) сделать в настоящее время невозможно.

Нередко вопрос о каталитической активности малых частиц металла рассматривают как составную часть вопроса об их стабильности (она, естественно, для малых частиц увеличивается с ростом их размеров) в условиях, в которых протекает реакция. Однако в исследованиях, выполненных в научном коллективе кафедры неорганической химии и НИИ ФХП, показано, что даже нестабильные (с учетом их размера) частицы могут проявить каталитическую активность, в частности, благодаря защитному действию других частиц серебра, способных поставлять данным частицам электроны. Эти последние частицы выполняют роль «жертвы», поддерживая «существование» малых нестабильных, но уже каталитически активных частиц.

Первоначально каталитически активная частица растет посредством последовательного присоединения иона и электрона, что ведет к периодической перезарядке частиц. Однако, начиная с некоторого размера, процессы окисления и восстановления получают возможность протекать на разных участках уже сформировавшейся поверхности частиц, и реакция начинает идти по электрохимическому механизму.

Следует, однако, иметь в виду, что в системах, содержащих сильный восстановитель типа борогидрида, процесс образования малых кластеров может протекать с большой скоростью, и если образуется большая их концентрация, то активную роль в формировании частиц серебра может играть процесс агрегации, но уже не только малоатомных, но и более крупных частиц Ag_n.

Рассмотренные рассуждения о росте малоатомных частиц не могут быть перенесены на реакции, в которых формируются более химически активный, чем серебро, металл и, в частности, на реакции, приводящие к образованию металлического никеля и висмута. Очень вероятно, что формирование малой частицы металла в данном случае происходит посредством сложного процесса, представляющего собою частичное восстановление ионов типа Ni^{2+} или Bi^{3+} и образование промежуточных гидроксокомплексов, содержащих частично восстановленные ионы металла Ni^+ и Bi^+ или Bi^{2+}. После достижения этими комплексами определенного размера (возможно, здесь играет роль агрегация гидроксокомплексов), как можно предполагать, начинают протекать наряду с процессами переноса к ним электронов от молекул или ионов восстановителя и процессы диспропорционирования ($Ni^+ \rightarrow Ni + Ni^{2+}$ и другие), в результате чего формируются многоатомные металлические частицы.

Рассмотренное предположение согласуется с довольно многочисленными экспериментальными результатами, полученными в БГУ и в других коллективах, из которых следует, что не существует прямой связи между стабильностью малых частиц никеля, меди и других металлов и их каталитической активностью: неак-

тивные частицы, но имеющие достаточно большие размеры, могут растворяться в среде восстановителя, не выполняя функций начальных центров реакции.

Важнейшим фактором, определяющим возможность практического использования растворов химического осаждения для получения пленок металлов, является устойчивость этих растворов при хранении и в особенности в процессе их функционирования при химическом осаждении. Обширные систематические исследования, выполненные в нашем коллективе, указали на возможность повышения стабильности, о которой идет речь, за счет введения в раствор большой серии органических добавок с активными группами, обеспечивающими их прочную адсорбцию на поверхности малых частиц металлов, а также добавления в раствор целого ряда поверхностно-активных веществ в концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллобразования. Эти добавки препятствуют росту частиц металла в объеме раствора на стадии реакции, когда они еще не достигли минимального размера, обеспечивающего появление каталитической активности. В то же время поверхность растущей пленки осаждаемого металла эту каталитическую активность проявляет. Точно так же катализировать реакцию осаждения из стабилизированных растворов могут частицы некоторых металлов (палладия, серебра и др.), которые специально наносятся или формируются на подложке.

До сих пор, говоря о механизме реакций ХОМ, мы делали упор на роль процесса анодного окисления восстановителя, каталитический характер протекания которого определяет общую скорость реакции. Однако на общем механизме реакции существенно сказываются и особенности стадий формирования частиц металла за счет присоединения к адсорбированным ионам электронов от частиц катализатора. Исследование показало, что частицы меди формируются на поверхности частиц серебра с существенно большим перенапряжением по сравнению с частицами висмута. Это объясняет интересный наблюдавшийся факт: на серебряной частице, как правило, образуется и растет только одна частица меди при реакции восстановления ее ионов комплексами титана (III), причем эта частица соприкасается лишь с небольшой частью поверхности серебряной каталитической частицы, в то время как висмут осаждается из раствора с тем же восстановителем на всей поверхности частицы серебра, которая в конечном счете врастает внутрь образующихся больших частиц висмута. Различная вероятность присоединения электронов к ионам различных металлов, способных к восстановлению, в растворах, содержащих два сорта таких ионов, приводит к сложным наблюдавшимся зависимостям состава продукта совместного восстановления от природы каталитически активных частиц, на которых они формируются, а также к различным в соотношении между концентрацией восстанавливаемых ионов в растворе и соотношением содержания восстановленных металлов в образовавшемся сплаве. Конкретные данные по этим вопросам можно найти в обзорах [1, 5, 8, 10, 13, 14].

Как видно из сказанного, в процессе образования и роста частиц химически восстанавливаемого металла существенную роль играет агрегация малоатомных частиц. Термодинамическое благоприятствование этому процессу, с одной стороны, и малая стабильность малых частиц по отношению к действию кислорода и водных растворов, в которых они формируются, с другой стороны, создают

большие трудности в тех случаях, когда возникает необходимость в синтезе ультрадисперсного металла с размерами частиц порядка нанометра и менее. Синтез такого рода частиц, по существу, сводится к синтезу кластерного соединения, существование которого обеспечивается благодаря сильному взаимодействию с кластерами различных присоединяемых к ним лигандов, не обладающих окислительной активностью. Вопросы, касающиеся синтеза кластерных соединений, не входили в круг задач, решавшихся в нашем научном коллективе.

Процесс управления размерами частиц восстанавливаемого металла наталкивается и на другую трудность (об этом речь шла выше), связанную с ярко выраженной склонностью поверхности растущих частиц к ингибированию ее каталитической активности за счет адсорбции различных компонентов среды, в которой протекает реакция химического осаждения.

Однако образование таких адсорбционных слоев не всегда препятствует связыванию частиц металла в прочные агрегаты или пленочные структуры. Этому способствует при росте пленок формирование новых зародышей твердой фазы на поверхности растущей частицы, которая не теряет полностью каталитической активности. Рост новых частиц на поверхности ранее образовавшихся соприкасающихся частиц, по существу, способствует их химическому сращиванию.

Поверхностные адсорбционные слои не всегда препятствуют рекристаллизационным процессам, приводящим к потере соприкасающимися частицами индивидуальности и образованию более крупных частиц. Однако такое сращивание соприкасающихся частиц может приводить и к формированию более крупных зерен с огранкой, характерной для кристаллов, причем эти зерна могут содержать отдельные блоки, создающие области когерентного рассеяния на рентгенограммах. Таким образом, процесс сращивания частиц при химическом осаждении носит очень сложный характер, а его последствия могут быть различны для разных случаев и притом их далеко не всегда можно прогнозировать.

8. СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

Хотя в литературе содержится обширная информация относительно возможности и условий получения ультрадисперсных серебра и золота в виде золей с регулируемыми в широких пределах оптическими свойствами (последние очень сильно зависят от размеров наночастиц металла), однако, как это следует из содержания предыдущего параграфа, до настоящего времени отсутствует полная ясность в отношении аргументированного выбора условий, позволяющих получать эти и другие благородные металлы в виде наночастиц определенного размера и формы. Этот выбор определяется в конкретных случаях в основном на эмпирической основе. В наших работах не ставилась специальная задача установить закономерности, ориентируясь на которые можно было бы выбирать условия для синтеза нанодисперных металлов с вполне определенными геометрическими параметрами частиц, но некоторый вклад в решение данного вопроса эти исследования внесли. Установлено, что сильный восстановитель – борогидрид позволяет

получать золи серебра с размерами частиц от 1–2 до 8–10 нм (в зависимости от среды, в которой протекает реакция), но при использовании этого восстановителя нет возможности увеличить размер серебряных частиц. Процесс формирования новых зародышей фазы серебра при приливании реагентов в раствор, содержащий уже сформировавшиеся в этой реакции наночастицы, происходит настолько легко, что рост ранее сформировавшихся частиц не наблюдается. При этом существенную роль играет и пассивация поверхности частиц серебра сорбирующимися компонентами среды, в которой они образовались. При использовании более мягких восстановителей возможно формировать частицы серебра существенно большего размера, если реакция протекает в среде, содержащей малую концентрацию ионов серебра. В данном случае важно, чтобы в системе отсутствовали компоненты, способствующие пассивации поверхности растущих частиц серебра. При этом в зависимости от условий проведения реакции можно получить золи серебра или композиты «частицы серебра в полимерной набухающей в воде матрице» с различными оптическими свойствами. Этот эффект явился основой для упоминавшегося в п. 5 разработанного нашим научным коллективом нового, ранее не описанного метода получения полихромных (многоцветных) изображений на галогенидосеребряных фотографических материалах с различным размером частиц галогенида серебра.

В рамках исследования свойств серебряных частиц, формируемых в фотослоях при проявлении, было обнаружено явление химического окислительно-восстановительного диспергирования серебра. Этот процесс реализуется при проведении последовательного окисления серебра проявленного изображения в среде, в которой при этом образуются наночастицы нерастворимого соединения серебра – бромида, иодида или ферроцианида, и дальнейшего восстановления продукта окисления сильным восстановителем. Существует возможность произвести диспергирование и при воздействии на серебряные частицы раствора, содержащего одновременно окислитель и восстановитель, которые медленно реагируют между собою (например, раствор, содержащий борогидрид и феррицианид-ионы).

На основе этого эффекта были разработаны приемы существенного повышения чувствительности фотослоев (см. п. 5), а также разработан отличающийся от упоминавшегося ранее один из вариантов получения полихромных изображений. Повышение чувствительности было основано на повышении оптической плотности участков фотослоя, содержащих элементы изображения, благодаря уменьшению размеров частиц до 10–40 нм, формирующих высококонцентрированную дисперсию наночастиц серебра вместо первоначально образующихся при обычном проявлении конгломератов соприкасающихся частиц серебра, размеры которых определяются размерами фотоэмульсионных кристаллов галогенида серебра. Возможность получения полихромных изображений (предварительно получались изображения в черно-белом варианте) также определялась возможностью управления размерами частиц диспергируемого серебра.

Эффект изменения дисперсности малых частиц серебра, формирующих золи, был обнаружен при действии на эти золи раствора H_2O_2. В этом случае наряду с появлением частиц серебра меньшего, чем исходные, размера происходит также формирование более крупных частиц серебра. Причиной такой «химической

рекристаллизации» серебра является параллельное протекание окисления ультрадисперсного серебра в среде каталитически разлагающегося H_2O_2 и восстановление образующихся при этом ионов Ag^+, что ведет как к дополнительному росту уже существующих частиц Ag, так и к формированию новых малых серебряных частиц.

Выше говорилось о роли пассивации поверхности малых частиц металлов, которая может приводить к уменьшению их каталитической активности или ее полному исчезновению. Пассивационные эффекты при получении достаточно активных металлов типа никеля играют существенно большую роль, чем при получении ультрадисперсных благородных металлов. В этих случаях дополнительную ответственность за пассивационные эффекты несет окисление поверхности частиц металла кислородом в водной среде и, кроме того, прямое химическое взаимодействие металла с водой. Это делает практически невозможным осуществление в водной среде синтеза крупнокристаллического никеля и других аналогичных металлов.

Восстановление ионов серебра и золота можно проводить и в таких условиях, когда реакция локально протекает на твердой поверхности. В процессе разработки способов получения пленок золота путем химического осаждения (результаты этого исследования рассмотрены в статье [15] в данном сборнике) было установлено, что, несмотря на благоприятные термодинамические условия для восстановления золота из комплексов сильным водородсодержащим восстановителем гипофосфитом, этот процесс не происходит из-за сильной кинетической заторможенности окисления ионов восстановителя на поверхности золота, что является лимитирующей стадией процесса восстановления золота на его поверхности. Однако если в раствор, содержащий названные соединения золота и восстановитель, помещается подложка из металлического никеля, то реакция восстановления золота идет благодаря участию никеля в передаче электронов от ионов восстановителя к восстанавливаемым ионам не только на стадии формирования малых частиц золота – начальных центров реакции, но и на более глубокой стадии процесса ХОМ. В данном случае катализатором реакции, приводящей к формированию пленки золота, является чужеродный каталитически активный металл – никель. Данный процесс усложняется тем, что параллельно с химическим восстановлением золота растворимым восстановителем происходит и его контактное восстановление металлом подложки. Отсутствие каталитической активности по отношению к реакциям восстановления гипофосфит-ионами наблюдалось и в случае серебра.

В рассмотренных случаях продуктом реакции восстановления является чистый металл. Однако при использовании водородсодержащих восстановителей, активность которых определяется наличием в ионе восстановителя связей B–H и P–H (борогидрид, аминобораны, гидразинборан, гипофосфит), для восстановления металлов подгруппы железа, никеля и кобальта ситуация оказывается существенно иной. В дополнение к литературным данным об осаждении фосфора с никелем и кобальтом при использовании в качестве восстановителя гипофосфита в научном коллективе лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП были получены систематические данные, касающиеся особенностей состава и структуры продуктов, образующихся при восстановлении ионов никеля борогидрид-ионами. Качествен-

но сходные результаты были получены и при восстановлении этих ионов гидразинбораном, а также восстановлении гипофосфитом ионов кобальта. В зависимости от условий проведения реакций с участием борогидрида с никелем соосаждается различное, причем значительное, количество бора (12–26 ат. % при получении пленок и 11–43 ат. % при получении порошков). При этом характерно, что наличие бора в продукте реакции проявляется в уменьшении размеров зерен твердого продукта (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) со 140–150 нм для чистого никеля до 3–4 нм для никеля, содержащего 6 ат. % бора. При концентрации бора более 20 % формируется аморфный продукт. Сходная ситуация наблюдается и при электрохимическом восстановлении никеля в растворах, которые содержат соединения бора, обладающие восстановительной активностью.

В данной статье не рассматривается механизм реакций, протекающих при восстановительных процессах с участием борсодержащих восстановителей. Этот вопрос обсуждается в работах [1, 6, 14]. Получение пленок сплава никель-бор с регулируемой структурой представляет значительный интерес не только потому, что эти пленки сами по себе важны в практическом отношении. Дополнительное значение имеет то, что результаты этой работы расширили круг легко экспериментально осуществимых методик получения аморфных металлов – очень важного класса материалов. Сплавы никель-бор оказались в такой мере коррозионноустойчивыми, что это позволило данные пленки использовать вместо пленок золота при производстве некоторых типов печатных плат.

Заслуживает внимания вопрос о возможностях расширения круга аморфных металлов и наноструктурированных металлических систем с ультрамалыми размерами зерен за счет использования реакций восстановления других металлов борсодержащими восстановителями. К сожалению, этот круг довольно узок, если об этом судить по имеющимся сведениям относительно каталитической активности металлов в реакциях дегидрирования (именно процесс дегидрирования соединений со связями B–H происходит на первой стадии реакции, приводящей к переходу электронов к металлу-катализатору). К таким металлам относятся лишь металлы восьмой группы, которые сами по себе обладают малой химической активностью. Больше возможностей для получения аморфных и наноструктурированных пленок с малыми размерами зерен может появиться, если ориентироваться на попытки получения таких продуктов на основе сплавов никеля и кобальта, содержащих в своем составе другие металлы.

В этой связи заслуживают внимания результаты выполненного в лаборатории химии тонких пленок исследования процессов и продуктов совместного химического восстановления никеля с молибденом и вольфрамом при использовании в качестве восстановителя гипофосфита. Была установлена возможность получения аморфных сплавов, относящихся к системам Ni–Mo–P и Ni–W–P, причем возможность существования такого рода продуктов определяется не только соосаждением с металлами фосфора, но и наличием в сплавах соосаждаемого молибдена или вольфрама, присутствие которых способствует образованию более разупорядоченной структуры. Параллельно с изучением процессов химического осаждения пленок, относящихся к указанным системам, исследовалось электрохимическое соосаждение никеля с молибденом и вольфрамом. Результаты исследования про-

цессов и продуктов химического и электрохимического осаждения этих сплавов рассмотрены в обзорах [1, 8, 13]. Обратим внимание лишь на некоторые из них, значение которых выходит за рамки проблемы получения сплавов конкретного состава.

Во-первых, заслуживает внимания тот факт, что как молибден, так и вольфрам образуют при химическом и электрохимическом соосаждении с никелем твердые растворы не только равновесного состава, но и сильно пересыщенные. При этом характерно, что твердые растворы, обогащенные указанными металлами, несмотря на свою термодинамическую нестойкость, характеризуются значительной термической устойчивостью, не подвергаясь распаду вплоть до температуры 900 °С.

Второй важный результат заключается в том, что в процессе восстановления при формировании сплавов участвуют как легко кинетически восстанавливаемые комплексы Ni(II), так и мономерные или олигомерные анионы шестивалентных молибдена и вольфрама, что связано с протеканием процессов переноса шести электронов к каждому из этих атомов. Если электрохимическому восстановлению подвергать эти анионы в растворе, не содержащем соединений никеля, то восстановление не доходит до конца, а ограничивается образованием оксида или гидроксида трех- или четырехвалентного металла. Параллельно протекающее восстановление комплексов никеля активизирует процесс восстановления Mo(VI) и W(VI), что, как можно полагать, в значительной мере обусловлено участием в реакции атомарного водорода, вероятность рекомбинации которого в молекулы H_2 в процессе реакции снижается благодаря растворяющему действию никеля. Характерно, что восстановление Mo(VI) и W(VI) может не протекать до конца и при соосаждении с никелем. Выявлены условия, способствующие полноте этого восстановления.

Отмеченная возможность неполного восстановления молибдена и вольфрама определяет третий важный результат рассматриваемого исследования: возможность получения нанокомпозитов металл-оксид при электрохимическом соосаждении металлов подобных никелю с продуктом неполного восстановления ионов многовалентных металлов. Специально также обратим внимание и на то, что при электрохимическом соосаждении никеля, о котором здесь идет речь, могут получаться аморфные сплавы при содержании молибдена или вольфрама более 25–27 ат. %. Вопрос о том, какую роль при этом играет возможное образование продукта неполного восстановления Mo(VI) и W(VI) пока окончательно не выяснен. Тем не менее можно говорить, что выполненное в нашем коллективе исследование выявило и новые пути получения аморфных металлов.

Здесь мы не будем затрагивать вопрос о свойствах сплавов, о которых шла речь, указав лишь на то, что они интересны под углом зрения выявления закономерностей, связывающих химический и фазовый состав, а также размер нанобло-ков металлических и металл-оксидных пленок с их механическими свойствами и коррозионной устойчивостью. В процессе исследования был получен ряд результатов, представляющих явное практическое значение, рассмотрение которых выходит за рамки данной статьи и частично приведено в [8, 13].

Затронув вопрос о возможности получения нанокомпозитов металл-оксид, отметим, что в этом плане в последние годы в лаборатории химии тонких пленок

был получен ряд результатов, указывающих на возможность электрохимического соосаждения с никелем оксидов (безводных и гидратированных) различных металлов. Некоторые из полученных нанокомпозитов характеризуются хорошими механическими свойствами. В этом отношении особый интерес представляют нанокомпозиты никель-оксид молибдена, полученный путем электрохимического восстановления никеля из раствора с диспергированным в нем оксидом молибдена (VI) с размером частиц от 60–120 нм. Износоустойчивость пленки, содержащей несколько процентов оксида молибдена, превышает износоустойчивость пленки никеля до 10 и более раз. Нанокомпозиты никель-оксид и другие вещества в виде наночастиц заслуживают дальнейшего всестороннего исследования.

Возможность получения сплавов неравновесного состава, как это следует из результатов выполненного в нашем коллективе исследования, представляет собой довольно общее явление для различных систем соосаждаемых металлов. Не вдаваясь в подробности, которые можно найти в цитированной нами литературе [1, 6, 8, 13], укажем, что пересыщенные твердые растворы были получены также при химическом соосаждении меди с кадмием из растворов, содержащих в качестве восстановителя формальдегид, и при электрохимическом осаждении сплавов Cu-Sn и Ni-Sn.

В то же время нельзя не отметить, что, несмотря на неограниченную взаимную растворимость никеля и меди, при их совместном химическом осаждении наблюдалось образование твердых растворов ограниченного состава. Склонность данной системы к расслоению можно объяснить существенным различием кинетических параметров восстановления комплексов никеля и меди. Полученные при изучении системы никель–медь результаты указывают, с одной стороны, на очень существенную роль кинетических затруднений при получении твердых растворов химическим и электрохимическим восстановлением, а с другой стороны – на возможности, пока не выявленные в полной мере, регулирования фазового состава и однородности продуктов соосаждения металлов за счет изменения условий проведения процесса восстановления.

9. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ СЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Селективное осаждение металлов в виде рисунков заданной формы без использования фоторезистов, как показали наши исследования и ряд опубликованных работ, выполненных в других научных коллективах, может быть осуществлено, если на поверхности подложки предварительно протекает локальная фотохимическая реакция, что непосредственно или после проведения некоторых операций обеспечивает появление каталитически активных центров осаждения металла на экспонированных или, наоборот, неэкспонированных участках подложки. Так как оптическая плотность слоя осаждаемого металла при малых экспозициях зависит, как показано в наших работах, от величины экспозиции, то это дает возможность получения не только металлических рисунков из слоя металла с теми или иными функциональными свойствами, но и фотографических изображений с заметными

полутонами. Разработанный в нашем коллективе фотографический процесс с использованием химического осаждения различных металлов на экспонированные подложки-фотослои нашел определенное техническое применение в семидесятые и восьмидесятые годы. Что касается селективного осаждения рисунков из ряда металлов и сплавов (серебра, никеля, меди, нескольких сплавов этих металлов), то этот технологический процесс представляет собой серьезную альтернативу обычным фотолитографическим процессам и в настоящее время. Более того, в наших работах установлена возможность достижения высокого разрешения при получении изображений: на нескольких фотослоях рассматриваемого типа можно проводить запись голограмм при пространственных частотах до 5000 л/мм и больше. Это указывает на принципиальную возможность использования процесса фотоселективного осаждения металла для нанесения рисунков из ультратонких слоев металлов с разрешением в десятки нанометров, что важно для развития различных методов нанотехнологии (в данном случае сложность заключается не в самом нанесении рисунка, а в создании условия для удовлетворительной адгезии формирующей его пленочной структуры на гладкой подложке без потери при прогреве разрешения, достигаемого при экспонировании и операции осаждения металла).

Как показали обширные исследования, выполненные нашим коллективом, для фотоселективного осаждения можно использовать различные светочувствительные системы и различные принципы получения центров, ответственных за избирательное осаждение металлов:

1. Обычный фотолиз ультрадисперсного твердого вещества или соединения в молекулярнодисперсном состоянии (они могут быть распределены в полимерной среде) с образованием ультрадисперского металла. Таким путем можно получать прежде всего серебряные центры осаждения, а также центры из других металлов (палладий, медь, висмут), которые, однако, обеспечивают меньшую светочувствительность.

2. Фотохимическое генерирование вещества, обладающего восстановительной активностью. Примером такого вещества может служить ферриоксалат $K_3Fe(C_2O_4)_2$, при облучении которого образуются комплексы Fe(II), способные восстанавливать ионы Ag^+ и Pd^{2+}.

3. Фотохимическое окисление восстановителя. Примером такой системы (ранее описанной в литературе) являются соединения Sn(II), способные восстанавливать ионы Ag^+ и Pd^{2+}. Окисление Sn(II) резко усиливается при действии ультрафиолетового излучения. В работах нашего коллектива этот процесс изучен детально и показаны его преимущества перед рядом других фотохимических процессов в технологии изготовления металлических рисунков из меди и никеля на различных полимерных и керамических подложках [10]. Существенно, что соединения олова (II) обеспечивают хорошую адгезию металла к подложке.

4. Фотокаталитическое восстановление ионов серебра или палладия, адсорбированных на твердых поверхностях, обладающих фотокаталитической (фотосенсибилизационной) активностью. Эта активность характерна не только для названных в п. 2 оксидов титана и цинка. Исследования, выполненные в нашем коллективе, показали, что фотокаталитическая активность присуща многим твердым веще-

ствам (прежде всего оксидам WO_3, Nb_2O_5 и другим и гидроксидам), но, как правило, она на несколько порядков меньше характерной для высокочувствительных образцов TiO_2 и ZnO (исключением является WO_3, ФА которого сопоставима с ФА TiO_2). Для использования фотокатализаторов при решении фототехнологических задач важно, чтобы при экспонировании могло образовываться лишь небольшое количество продукта, достаточное для формирования центров осаждения металла из раствора.

5. Фотохимическое активирование ряда твердых веществ, на поверхности которых образуются при облучении центры, обладающие восстановительной активностью, и ряда наноструктур, локализованных на твердых поверхностях, активность которых (способность инициировать процесс химического осаждения металлов из растворов) изменяется (увеличивается или уменьшается) в результате действия света.

Кратко рассмотрим сущность эффектов фотоактивирования (не затрагивая подробности, касающиеся особенностей химического осаждения металлов в виде фотографических изображений и металлических рисунков), установленных в нашем коллективе в многочисленных исследованиях.

Исследования показали, что большинство твердых веществ, обладающих фотокаталитической активностью, о которой речь шла выше, обладают светочувствительностью в отсутствие адсорбированных легко восстанавливаемых ионов металлов или различных способных к восстановлению веществ. Ярко выражена эта способность у эффективных фотокатализаторов – TiO_2, ZnO, WO_3. Светочувствительность в данном случае проявляется в приобретении облучаемым веществом способности вызывать восстановление некоторого количества ионов серебра (вероятно, и ионов других легко восстанавливаемых металлов), что означает появление на поверхности облученных частиц центров химического осаждения металлов. Механизм фотоактивирования, как можно полагать, сходен с механизмом процессов, протекающих при фотокаталитическом восстановлении. Различие заключается в том, что в отсутствие глубоких ловушек (ионов типа Ag^+) на фотоактивируемой поверхности фотоэлектроны улавливаются другими поверхностными дефектами, откуда могут переходить на сорбируемые из раствора ионы после помещения в него облученного твердого вещества. Естественно, восстановительные центры, о которых идет речь, не могут обладать значительной стойкостью. В зависимости от химической природы вещества, обладающего рассматриваемым типом фотопамяти, а также в зависимости от того, изолирована ли поверхность и насколько эффективно от действия кислорода (такого рода изолирующую функцию могут проявлять тонкие пленки поливинилового спирта), восстановительные центры сохраняются от нескольких минут до многих часов. Малая стойкость восстановительных центров, естественно, создает трудности в практическом использовании эффекта фотоактивирования.

Наряду с рассмотренным эффектом фотоактивирования, как показало выполненное в нашем коллективе исследование, могут быть реализованы другие эффекты такого рода, когда носителями светочувствительности являются наногетероструктуры. Простейший вариант фотоактивирования наблюдался на пленках TiO_2, содержащих на поверхности малые частицы серебра. Эти частицы сами по себе

могут инициировать локальный процесс ХОМ. Однако после воздействия ультрафиолета скорость осаждения на этих частицах восстанавливаемых ионов металла может увеличиться. Эффект фотоактивирования в гораздо более яркой форме и притом при использовании существенно меньших экспозиций, включая облучение видимым светом из области до 500 нм, как было установлено, характерен для пленочных структур PbI_2-наночастицы серебра и меди. Подробные сведения о сущности этого эффекта можно найти в работах [1, 5, 11].

Размеры частиц металла, способных к эффектному фотоактивированию в составе композитных пленок, составляют не более нескольких нанометров. Существенное увеличение скорости осаждения частиц серебра и меди из растворов, содержащих эти ионы и восстановители (разные восстановители в случае осаждения серебра и смесь формальдегида с аскорбиновой кислотой в случае осаждения меди), может наблюдаться для гетероструктур определенного состава при действии очень малых экспозиций, сопоставимых с необходимыми для получения фотографического изображения на галогенидосеребряных фотослоях высокого разрешения. При увеличении длительности операции осаждения металла на экспонированный слой становится также заметным его осаждение на неэкспонированные участки светочувствительного слоя. Однако при необходимости получения металлического рисунка можно, прервав операцию осаждения металла, полностью растворить светочувствительный слой на неэкспонированных участках поверхности и далее продолжить наращивание слоя металла на экспонированных участках. Исследование показало, что свойствами, сходными со свойствами названных систем, обладают и другие системы, включающие галогениды тяжелых металлов ($PbBr_2$, CdI_2, TlI). Значительная светочувствительность характерна для систем Cu_2S–PbI_2 и Cu_2S–Au–PbI_2, причем последние системы гораздо более стабильны при хранении по сравнению с пленочными структурами более простого состава (Ag–PbI_2). Характерно, что эффект фотоактивирования не только сохраняется, но даже не ослабляется, если перед операцией осаждения металла из раствора облученный слой подвергнуть воздействию воды, способной практически растворить иодид свинца.

Для установления природы фотоактивирования названных наногетероструктур было выполнено большое систематическое исследование влияния на светочувствительность содержания отдельных компонентов этих гетероструктур, их спектральной чувствительности, а также влияния облучения на редокс-потенциал металлических частиц, входящих в состав гетероструктур, и характер действия на их стабильность слабых окислителей с определенным редокс-потенциалом. Изучены были также электронно-микроскопические картины осаждения металла из раствора на необлучавшиеся и экспонированные пленки.

Выполненное исследование позволило установить, что элементы наноструктуры, обеспечивающие фоточувствительность композитных пленок, представляют собой ультрамалые частично окисленные металлические частицы Me_n^{m+} с размерами менее одного нанометра. При экспонировании происходит перенос фотоэлектронов в наногетероструктуре Me/PbI_2 и других аналогичных, следствием чего является восстановление частично окисленных частиц металла. Это явление несет ответственность за повышение каталитической активности этих частиц. Сохране-

ние их повышенной активности после растворения галогенида может быть объяснено, если предположить, что металлическая составляющая гетероструктуры, остающаяся после растворения основной части галогенида, включает в себя некоторое количество иодида серебра или меди, образовавшегося при контакте между металлом и иодидом свинца. В случае систем типа Ag–PbI_2 центром осаждения металла из раствора, по-видимому, является наноструктура $Ag_n(AgI)_m$. В случае систем Cu_2S–Au–PbI_2 и Cu_2S–PbI_2 состав центров осаждения более сложен. Роль иодида свинца в наногетероструктурах состоит в том, что он поставляет фотоэлектроны и, кроме того, обеспечивает повышение устойчивости центра химического осаждения.

Характерно, что описываемые пленочные структуры типа Ag–PbI_2 могут не только фотоактивироваться, но и фотодезактивироваться, что, однако, требует использовать экспозиции, на несколько порядков большие. Дополнительное введение BiI_3 в состав светочувствительных пленок Ag–PbI_2 приводит к повышению эффективности фотодезактивации. Природа эффекта фотодезактивации сравнительно проста, что следует как из результатов нашего исследования, так и из литературных данных. Фотохимическое воздействие на гетероструктуру только на первоначальном этапе экспонирования вызывает перенос электронов на частицы металла, благоприятствующий повышению их каталитической активности. Далее начинает сказываться процесс химического взаимодействия частиц металла с фотодырками – нейтральными атомами иода, выходящими на границу контакта металл–PbI_2 и окисляющими металлические частицы вплоть до полного их разрушения. Вполне понятно, что эффект фотодезактивации, как и эффект фотоактивирования, может быть использован в процессах селективного нанесения металлов на различные подложки. Хотелось бы отметить, что эффект фотоактивирования наногетероструктур металлическая частица – полупроводник, выражающийся в увеличении скорости осаждения на облученные частицы металла из раствора ХОМ, представляет собой наиболее чувствительный метод оценки наличия самого эффекта фотопереноса электронов в наногетероструктурах (более чувствительный, чем измерения физических параметров облученных и необлученных наногетероструктур). Измеряя количество осажденного металла при разных экспозициях, можно получить сведения об интегральной и спектральной светочувствительности наногетероструктур. Можно также, проводя исследование, выяснить, какова термическая стабильность фотоактивированных наноструктур.

10. КОМПОЗИТЫ МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛА – ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ И КРЕМНИЯ

Рассмотренные выше эффекты повышения стабильности частиц серебра на поверхности TiO_2 и модифицирования свойств частиц этого и других металлов поверхностью TiO_2 дополнили имеющиеся в литературе сведения о наличии и характере взаимодействия оксидных носителей катализаторов с находящимися на них малыми частицами металлов. Имея это в виду, а также наблюдавшуюся в наших исследованиях способность наночастиц серебра формироваться в нанопорах светочувствительных пленок TiO_2, логично было предполагать, что возможно

создать пленочные нанокомпозитные оксид-металлические катализаторы, в которых частицы металла стабилизируются за счет включения их в объем нанопористого оксида. Было разработано несколько нестандартных методик получения пленочных катализаторов: пиролизом пленочных структур резината металла (с добавкой соединения благородного металла), оксид которого выполняет функцию носителя-матрицы в металлсодержащем композите; прогревом пленок, полученных из золей гидроксидов металлов, содержащих соосажденое соединение благородного металла, и другие. Кроме того, серебросодержащий катализатор был получен путем высокотемпературной обработки на воздухе смеси, содержащей силикагель, каолин и $AgNO_3$.

В пленочных композитных катализаторах наблюдался существенно меньший размер наночастиц металла по сравнению с катализаторами того же состава, полученных стандартными приемами пропитки носителя раствором соединения благородного металла, и температура, при которой происходит укрупнение этих частиц, повышалась на 100 °С и более.

Композитные структуры оксид металла – малые частицы палладия и платины были использованы также в составе разработанных в нашем научном коллективе оригинальных по конструкции и эксплуатационным характеристикам термокаталитических и полупроводниковых сенсоров для обнаружения и контроля взрывоопасных и токсичных в воздушной среде.

Керамический серебряный катализатор, как оказалось, обладает интересной особенностью, заключающейся в том, что при доступе кислорода частицы серебра подвергаются окислению при повышении температуры, а ионы Ag^+ диффундируют в объем керамики. В восстановительной атмосфере, которая, в частности, создается и во время протекания изучавшейся на этих катализаторах реакции окисления метанола в формальдегид, происходит восстановление ионов серебра с образованием наночастиц серебра, доступных для реагентов. Такого рода циклический процесс «окисление нанодисперсного серебра – восстановление продукта окисления» обеспечивает возможность сохранения значительной каталитической активности серебра при достаточно высокой температуре, при которой более крупные частицы серебра, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, могут необратимо укрупняться и терять активность.

Приготовленный с учетом этих результатов малосеребряный (6 ат. % серебра) катализатор на основе описанной керамики, как показали промышленные испытания, не уступает по активности и селективности штатному катализатору окисления метанола в формальдегид, содержащему до 38 % серебра, и на протяжении семи месяцев постоянной эксплуатации сохранял свои свойства.

Эффект окисления серебра в оксидной матрице наблюдался также в работах нашего научного коллектива при изучении свойств нанокомпозитов серебро-оксид алюминия, кремния, молибдена, олова. Можно полагать, что возможность окисления малых частиц серебра в этих случаях определяется образованием твердого продукта окисления в виде алюмината, силиката или других сложных оксидных форм.

Наличие сильного взаимодействия наночастиц металла с оксидными матрицами обусловливает и два интересных эффекта, наблюдавшихся в исследованиях, вы-

полненных в нашем коллективе. Один из эффектов заключается в образовании электронографически обнаруживаемых интерметаллидов $PdTi_2$, PdZn, PdSn, $PdAl_3$ в прокаленных композитных пленках на основе TiO_2, Al_2O_3, SnO_2, ZnO. Заметим, что массивный благородный металл не взаимодействует химически с названными оксидами. Второй обнаруженный эффект заключается в том, что наночастицы серебра, палладия и платины могут оказывать заметное влияние на кинетику структурно-кристаллизационных превращений в оксидных матрицах (снижение температуры превращения фазы анатаза в фазу рутила в матрицах палладий или платина-диоксид титана, изменение направления структурных превращений в алюмосиликатной матрице, содержащей наночастицы серебра, и другие).

Как и следовало ожидать, малые частицы благородных металлов могут выполнять роль центров химического осаждения серебра и других металлов из растворов, о которых речь идет в п. 7, что облегчает задачу определения поверхностной концентрации ультрамалых частиц благородного металла и места их локализации на поверхности носителя при проведении электронно-микроскопических исследований катализаторов на носителях.

Более подробные сведения о рассмотренных в данном параграфе системах можно найти в обзоре [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в статье результаты исследований, как нам представляется, внесли существенный вклад в понимание закономерностей образования и роста частиц металла при протекании нескольких типов низкотемпературных химических реакций, связанных с окислительно-восстановительными превращениями, фотохимически и термически стимулируемыми в твердых телах и на их поверхности, а также с такого рода превращениями в водной среде с участием растворенных в ней реагентов. Эти результаты важны для дальнейшего развития исследований, рассчитанных на более глубокое понимание закономерностей гетерогенных реакций, приводящих к формированию твердой фазы, что должно способствовать созданию теоретической базы для выбора условий получения высокодисперсных твердых веществ с заданными требованиями по размеру и форме частиц, состоянию поверхности этих частиц, характеру образующихся в них дефектов, а также для прогнозирования физических свойств этих веществ, определяющих возможность и целесообразность их практического использования.

Полученные результаты внесли вклад в фотохимию ультрадисперсных твердых веществ, в понимание закономерностей фотохимических процессов, которые протекают на твердых поверхностях, находящихся в водной среде, или содержащих адсорбционный слой воды. Такого рода процессы играют активную роль в фотохимической деструкции различных органических веществ в водной и воздушной средах. Продолжение исследований в этой области важно для развития новых эффективных приемов очистки различных сред от загрязнений и углубления понимания роли инициированных солнечным излучением химических превращений в водной и воздушной средах.

Работы по химии нанодисперсных металлов в дальнейшем будут продолжаться главным образом в направлении изучения изготовляемых на их основе различного рода нанокомпозитов. В этом плане значительный интерес представляют нанокомпозиты, содержащие малые частицы металлов с определенными оптическими свойствами, а также организованные структуры, представляющие собой упорядоченным образом распределенные на поверхности малые металлические частицы. Такого рода нанокомпозиты важны для создания новых систем оптоэлектроники, оптики, магнитоэлектроники.

Дальнейшее исследование электрохимических и фотоэлектрохимических свойств композитов, содержащих ультрадисперсные металлы в сочетании с частицами полупроводников, в том числе квантоворазмерных, создает перспективы для разработки новых электро- и фотоэлектролюминесцентных устройств. Ультрадисперсные твердые вещества, иммобилизованные на твердых поверхностях или распределенные в матрице, проницаемой для молекул и ионов низкомолекулярных веществ, представляют собой перспективные исходные материалы для создания новых катализаторов, электрокатализаторов, электрохимических сенсоров. Большой интерес представляют металл-оксидные нанокомпозиты для создания носителей активности селективных полупроводниковых газовых сенсоров.

Особый интерес представляют системы, содержащие биметаллические частицы – *твердые растворы, интерметаллиды или полидоменные* (поликластерные) образования. Свойства этого рода сложных металлических систем пока очень плохо изучены.

Заслуживают большого внимания композиты, в том числе на основе неорганических связующих, с наночастицами серебра, золота и сплавов, содержащих эти металлы, для создания декоративных покрытий. Нанодисперсные оксиды и некоторые соли переходных металлов с регулируемым размером частиц могут представлять интерес как пигменты, оптические свойства покрытий на основе которых зависят от размера частиц.

Полученные в нашем коллективе результаты исследований вносят также определенный вклад в понимание возможностей управления свойствами наноструктурированных пленочных систем, состоящих из связанных между собой малых частиц металлов. В этом плане особенно важно в дальнейшем развивать исследования наноструктурированных пленок сложного химического и фазового состава, представляющих собой наногетерогенные металлические системы, а также сплавы и интерметаллиды неравновесного состава и нанокомпозиты «металл-оксид, металл-непроводящий или электропроводящий полимер». Характер свойств и возможности управления этими свойствами для нанокомпозитов последнего типа, содержащих большое количество металла, выполняющего роль матрицы, пока очень плохо изучены. Уменьшение размера частиц в наноструктурированных металлических системах в конечном счете приводит к формированию аморфного металла (сплава). Возможности получения такого рода систем при низких температурах пока реализованы далеко не в полной мере.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Свиридов В. В.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 323–366.

2. *Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К.* // Там же. С. 367–388.

3. *Свиридов В. В., Браницкий Г. А.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 293–322.

4. *Свиридов В. В., Браницкий Г. А.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Мн., 2000. С. 153–165.

5. *Шевченко Г. П., Рахманов С. К.* // Там же. С. 166–180.

6. *Свиридов В. В., Воробьева Т. П., Гаевская Т. В., Степанова Л. И.* Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.

7. *Свиридов В. В.* // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242–305.

8. *Степанова Л. И.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Мн., 2000. С. 207–220.

9. *Гаевская Т. В.* // Там же. С. 221–231.

10. *Воробьева Т. Н., Рева О. В.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Мн., 2000. С. 196–206.

11. *Рахманов С. К.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологических процессов. Мн. 1988. С. 389–414.

12. *Браницкий Г. А.* // См. данный сб.

13. *Степанова Л. И.* // См. данный сб.

14. *Гаевская Т. В.* // См. данный сб.

15. *Воробьева Т. Н., Римская А. А.* // См. данный сб.

16. *Кулак А. И.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологических процессов. Мн., 1998. С. 415–430.

17. *Рагойша Г. А.* // Там же. С. 451–460.

18. *Гурин В. С., Артемьев М. В.* // Там же. С. 489–500.

19. *Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // См. данный сб.

20. *Рагойша Г. А., Бондаренко А. С.* // См. данный сб.

21. *Гурин В. С.* // См. данный сб.

22. *Артемьев М. В.* // См. данный сб.

23. *Свиридов В. В.* Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Мн., 1964.

24. *Свиридов В. В.* // Фотохимические и радиационно-химические процессы в водных растворах и твердых телах. Мн., 1970. С. 5–31.

25. *Sviridov V.* // Festköroperchemie. Leipzig, 1973. P. 442–458.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 661.728.8 + 538.945

И. А. БАШМАКОВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СОЗДАНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Получение низкоразмерных материалов относится к актуальным проблемам современного материаловедения. Здесь наивысшим достижением можно считать создание одномерных (квантовых нитей), нульмерных (квантовых точек) структурных элементов, что соответствует их размерности 10^{-8}–10^{-10} м. В настоящее время идет интенсивное освоение структурных элементов мезодиапазона – 10^{-7}–10^{-8} м.

Интерес к низкоразмерным материалам обусловлен прежде всего их необычными свойствами, на основе которых могут быть получены принципиально новые элементы наноэлектроники, например сенсорные устройства, функциональные устройства для обработки и запоминания информации, излучатели и фотоприемники средств связи, датчики СВЧ-излучений, новые высокоактивные каталитические системы [1]. В связи с этим в последние годы в мире ведутся работы по созданию активных сред с частицами малой размерности в виде металлических или полупроводниковых наночастиц в полимерных диэлектрических пленках [2, 3]. Особенности композиционных материалов с наночастицами металлов или полупроводников определяются как индивидуальными свойствами наночастиц, так и их взаимодействием между собой и с матрицей.

Наряду с пленочными композиционными материалами, содержащими наночастицы металлов, огромный интерес представляют также мезоскопические нити из этих материалов и особенно системы из последовательно и параллельно соединенных низкоразмерных нитей (структуры типа пчелиных сот). Мезопористые пленки с монодисперсным размером пор, когда поры спонтанно организованы в периодические, гексагональные упаковки, находят практическое применение в качестве каталитических и сенсорных композиций, сред, разделяющих молекулы в газах и биологически активных жидкостях по форме и размеру, адсорбентов в контролируемом релизе лекарств, шаблонов для нанесения других упорядоченных микроструктур. Благодаря кристаллической структуре пор с типичным размером от 50 нм до 1,0 мкм, приближающимся к длинам световых волн, эти материалы представляют интерес для применения в фотонике, оптоэлектронике [4, 5].

Основным способом формирования сетчатых структур различных материалов с размером до 0,25 мкм в ближайшее десятилетие остается оптическая литография. Что касается реализации структур с размерами $\leqslant$0,1 мкм, то здесь предпочтение отдается электронной, рентгеновской и ионной литографии, хотя при этом существенно увеличивается стоимость изготовления из-за еще более сложных

7 Зак. 2459.

систем экспонирования, отсутствия хороших систем совмещения и резистов, обеспечивающих надежное воспроизведение таких структур. Поэтому наряду с разработкой новых литографических систем, использующих более короткие длины волн (0,248 и 0,193 мкм), и медленным промышленным освоением рентгеновской и ионной литографий можно ожидать применения способов, альтернативных литографическим, формирования структур с размерами < 0,5 мкм. В качестве метода получения низкоразмерных материалов сетчатой морфологии с упорядоченным расположением частиц или пор могут быть использованы процессы спонтанного структурирования, возникающие в результате самоорганизации частиц в различных средах [6], в частности, самоорганизующиеся пленки с морфологией пчелиных сот получены несколькими способами на основе различных полимеров [7–9]. Новые альтернативные технологии могут успешно сочетаться с технологиями сегодняшнего дня.

Целью данной работы являлось получение массивов низкоразмерных сетчатых материалов из углерода и ряда металлооксидов с использованием в качестве предшественников полимерных структур, образующихся в результате процессов самоорганизации в тонких полимерных слоях, и исследование их электрофизических свойств.

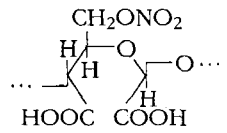
Для получения низкоразмерной сетчатой формы полимера-предшественника нами был использован принцип самоорганизации в плотную гексагональную упаковку микрокапель воды, осевших из пара на охлажденную жидкую пленку из нитроцеллюлозы (НЦ). Помимо НЦ, для получения микросеток нами впервые использована карбоксилированная нитроцеллюлоза (КНЦ), которая благодаря наличию гидрофобных нитро- и гидрофильных карбоксильных групп обладает уникальным свойством ионообменного полимера, растворимого в некоторых органических растворителях.

НЦ получена обработкой целлюлозы смесью азотной и серной кислот [10]. В качестве исходных целлюлозных материалов нами использовалась гидратцеллюлоза в виде вискозных нитей и порошковая целлюлоза, полученная методом кислотного гидролиза хлопковой [11]. Содержание связанного азота в образце, определенное по Кьельдалю [12], равнялось 10,3 мас. %, что близко по составу динитрату целлюлозы. КНЦ синтезирована путем предварительного частичного окисления C_2 и C_3 элементарного звена макромолекулы целлюлозы [13] в соответствии с уравнениями (1, 2):

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nHJO_4 \rightarrow [C_4H_5O_2(OH)(CHO)_2]_n + nHJO_3 + nH_2O, \quad (1)$$

$$[C_4H_5O_2(OH)(CHO)_2]_n + 6nHClO_2 \rightarrow [C_4H_5O_2(OH)(COOH)_2]_n + 4nClO_2 + 2nHCl + 2nH_2O \quad (2)$$

и последующего нитрования дикарбоксилцеллюлозы в тех же условиях, что и целлюлозы. КНЦ содержала 5,5 мас. % COOH-групп и 11,9 мас. % связанного азота. Определение COOH-групп в КНЦ проводилось кальций-ацетатным методом [13]. Такой функциональный состав КНЦ отвечает среднестатистическому динитрату целлюлозы, в котором каждое седьмое элементарное звено макромолекулы содержит дикарбоксилатную группировку. Химическое строение элементарного звена, содержащего две COOH-группы, можно представить следующей формулой:



(3)

Средняя степень полимеризации НЦ и КНЦ, рассчитанная по формуле Ньюмена, Лоеба и Конрада [14] с учетом поправок на градиент скорости и содержание связанного азота, равнялась соответственно 400 и 150. Растворение НЦ и КНЦ проводилось в бинарной смеси амилацетат-этанол при соотношении компонентов 3:1. Оптимальная концентрация исходных растворов, пригодных для получения микросеток, найдена экспериментально и находилась в пределах 0,85–1,0 г/100 мл для НЦ и 1,0–3,0 г/100 мл для КНЦ.

Исследование морфологии и рельефа сетчатых структур проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ S-806, Hitachi, Япония) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, H-800, Hitachi, Япония). Для определения элементного и фазового состава использовались Оже-спектроскопия (сканирующий Оже-микрозонд PHI-660, Perkin Elmer, USA) и рентгеноспектральный анализ (сканирующий микроскоп JEOL TSM-840 A).

Определение поверхностного натяжения растворов НЦ на границе с воздухом проводилось по методу отрывающейся капли [15]. Межфазное поверхностное натяжение на границе раздела вода–раствор НЦ определялось как разность между значениями поверхностного натяжения взаимно насыщенных растворов воды и полимера в соответствии с правилом Антонова.

Термическую обработку микросеток, полученных на основе НЦ и КНЦ, проводили в электропечи (СНОЛ 2,6.2,5.1/11-ИЗ) с программным обеспечением режима нагрева в вакууме при остаточном давлении $P = 1{,}33–1{,}33\times10^{-3}$ Па. Композиционные микросетки с неорганическими компонентами отжигались на воздухе. Температурно-временной режим отжига определялся для каждого конкретного случая специально.

Методика, примененная нами для получения полимерных микросеток, включала в себя две основные стадии: первая состояла в нанесении на поверхность воды, охлажденной до температуры близкой к 0 °С, капли раствора НЦ в бинарном растворителе амилацетат-этанол; вторая – в действии на жидкую пленку НЦ водяного пара. Поскольку поверхностное натяжение воды на границе с воздухом (74,9 мН/м) больше суммы поверхностных натяжений раствора НЦ на границе с воздухом (24,6 мН/м) и на границе с водой (11,5 мН/м), то капля раствора полимера свободно растекалась по поверхности воды. Микрокапли водяного пара, оседая на жидкую полимерную пленку и погружаясь в нее, полностью покрывались тонкой пленкой полимера по тем же причинам, что и растекание капли раствора по водной поверхности. Вследствие протекания в тонкой жидкой полимерной пленке индуцируемого конвекцией Марангони процесса самоорганизации микрокапель воды, последние укладывались в плотную гексагональную упаковку на границе раздела между полимерной пленкой и охлажденной водой. Это, собственно, и предопределяло сетчатую структуру пленки после испарения ра-

створителя и ее затвердевания (см. рис. 1). Более подробно механизм формирования микросеток из НЦ и КНЦ описан нами в работе [16].

После формирования микросетки из НЦ на водной поверхности затвердевшие пленки переносились на специальные подложки и подвергались термической обработке со скоростью нагрева 10 град/мин до температуры 950 °С. При термической обработке НЦ-сетка не претерпевала полного автокаталитического разложения до простейших газообразных продуктов, что характерно для массивных образцов НЦ даже при более низких температурах [10]. Сохранялся также хороший контакт НЦ-сетки с подложкой. Продукт термических превращений – углеродный остов – практически полностью воспроизводил фактуру целлюлозного предшественника. Этот неожиданный результат был использован нами для превращения сеток из НЦ в углеродные сетчатые структуры.

При термической обработке тонких сеток из НЦ помимо образования газообразных продуктов остается конденсированная фаза, что может быть обусловлено низкой размерностью НЦ-сеток, в результате чего обеспечивается как быстрый отвод первичных газообразных продуктов, катализирующих распад НЦ, так и эффективное рассеивание выделяющейся теплоты в окружающее пространство.

На рис. 2 представлен массив сетчатой структуры из углерода. Анализ электронной дифрактограммы углеродной сетки, отожженной до температуры 950 °С, свидетельствует об определенной упорядоченности структуры углерода в форме графитоподобных зерен, что хорошо согласуется с более ранними исследованиями [17].

Методика получения металлооксидных микросеток отличалась от углеродных лишь дополнительной стадией, состоящей во введении в сформированную полимерную микросетку неорганических компонентов путем ионного обмена. Сущность метода в этом случае состоит в замене исходного полимера для получения микросеток – НЦ на КНЦ. КНЦ, содержащая карбоксильные группы у C_2 и C_3

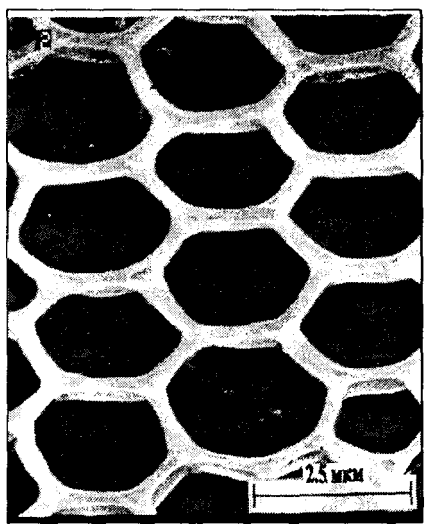


Рис. 1. Электронная микрофотография полимерной микросетки (НЦ, КНЦ)

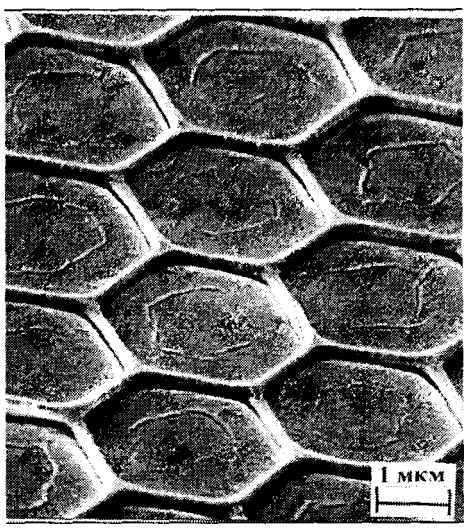


Рис. 2. Электронная микрофотография углеродной сетки

элементарного звена макромолекулы целлюлозы, растворима в тех же растворителях, что и НЦ. Это обстоятельство делает возможным формирование из нее микросетки при сохранении тех же условий, которые используются для НЦ. В то же время наличие в КНЦ ионогенных групп позволяет на молекулярном уровне равномерно проводить ионообменное введение неорганических катионов в полимерную матрицу, имеющую форму микросетки. За счет ионообменной реакции между протонами карбоксильных групп и катионами металла образуется соль полимерной кислоты.

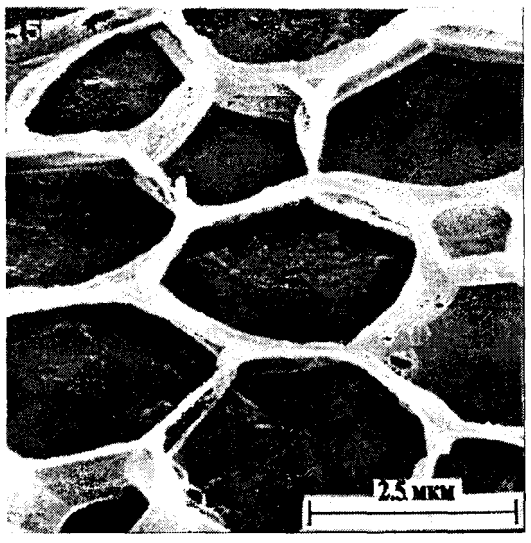


Рис. 3. Электронная микрофотография сетки из SnO_2

Практически метод получения сетчатых металлооксидных структур включал в себя следующие стадии: формирование микросетки КНЦ на водной поверхности, ионообменную сорбцию микросеткой неорганических катионов, промывку микросетки дистиллированной водой, перенесение ее на специальную подложку и, наконец, термическую обработку микросетки.

На рис. 3 приведена микрофотография оксида олова (IV), из которой следует, что переход от исходной микроструктуры Sn–КНЦ к структуре SnO_2-сетки сопровождается лишь уменьшением толщины перемычек в ячейке при сохранении диаметра ячейки на уровне 2,5 мкм. Аналогичные структуры наблюдаются и для микросеток из Fe_2O_3, Co_3O_4 и NiO.

Оригинальность предложенного нами метода состоит в том, что он позволяет получать сетчатые структуры из многокомпонентных металлооксидных соединений. Например, выдерживание КНЦ-сетки в смеси 0,1 М растворов ацетатов железа и магния при их объемном соотношении, равном 1,2:1, и последующий ее отжиг при 500 °С приводит к получению феррита магния – $MgFe_2O_4$. Объемное соотношение, равное 1,2:1, найдено экспериментально путем проведения сорбции на контрольных образцах, когда при постоянном общем объеме раствора доля объема раствора одного из компонентов изменялась от 0 до 1. Найденное соотношение объемов растворов ацетатов железа и магния обеспечивает в образцах моль-атомное соотношение железа и магния, практически равное 2:1, что необходимо в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции образования феррита магния [18]:

$$MgO + Fe_2O_3 = MgFe_2O_4. \qquad (4)$$

Микроструктура феррита магния аналогична микроструктуре оксида железа, представленной на рис. 3.

Получение сложного оксида $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в форме низкоразмерной сетки включало три стадии. Вначале синтезировали иттрий – барий – медную соль КНЦ с

моль-атомным соотношением катионов Y^{3+}, Ba^{2+} и Cu^{2+}, равным 2:1:1 [19]. Затем проводилась термическая обработка Y_2–Ba–Cu-соли КНЦ до образования так называемой «зеленой» оксидной фазы – Y_2BaCuO_5 (800 °C).

Третья стадия включала в себя реакцию газотранспортного переноса при 950–970 °C [20] в соответствии с суммарным уравнением:

$$4Y_2BaCuO_{5(т)} + 12Ba(OH)_{2(г)} + 10Cu_2O_{(г)} + 5O_2 \rightarrow 8YBa_2Cu_3O_{6.5(т)} + 12H_2O_{(г)}. \quad (5)$$

Рентгенофазовый анализ показал практически полное превращение зеленой оксидной фазы в черную оксидную фазу $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Как следует из электронно-микроскопических исследований, структура $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (рис. 4) представляет собой микросетку, междоузлия которой состоят из последовательно соединенных и хорошо упорядоченных отдельных кристаллитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, что свидетельствует о наличии определенной текстуры $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Изучение механизма транспорта заряда проводилось в углеродных сетчатых структурах гексагональной формы с диаметром ячеек 1,0–3,0 мкм. Ширина и толщина междоузлий в углеродной сетке равны 0,1 мкм. Для измерения электрофизических свойств на сетки напылялись четыре золотых контакта. При измерении температурных зависимостей удельного сопротивления в интервале 400–20 К через образцы протекал ток в 1 мкА, а в интервале 20–4,2 К его величина составляла 0,1 мкА. В целях определения влияния геометрических размеров углеродных сеток на их электрофизические свойства нами были изготовлены различные по размерам (ширина × длина, мкм^2) образцы: № 1 – 10×26, № 2 – 72×6, № 3 – 72×12, № 4 – 72×28. Все образцы получены из одной и той же сетки. Отличие состояло только в том, что на подложку наносились разные фрагменты полимерной сетки, сформированной на поверхности воды. Удельное сопротивление определялось по формуле: $\rho = Rs/l$, где R – сопротивление сетки на линейном участке вольт-амперной характеристики (ВАХ); s – суммарное сечение сетки, равное сумме сечений углеродных перемычек, стыкующихся с Au-контактами; l – длина сетки (расстояние между Au-контактами).

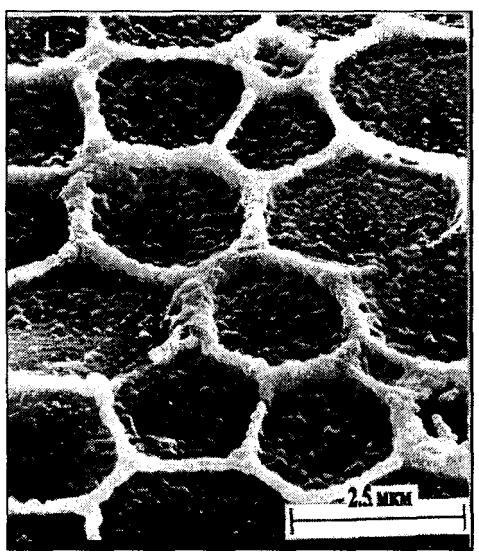


Рис. 4. Электронная микрофотография $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

На рис. 5 представлена температурная зависимость удельного сопротивления ρ образца № 4 от температуры ($T^{-1/4}$). Данная зависимость является типичной для всех исследуемых образцов. Полученные температурные зависимости удельного сопротивления углеродных сеток имеют вид, характерный для сильнолегированного полупроводника.

В области температур 400–340 К имеет место собственная проводимость углерода с энергией активации для длинного образца (№ 1) ~46 МэВ и для коротких (№ 2–4)

~26 МэВ. При понижении температуры от 293 до 4,2 К зависимость $\rho(T)$ имеет несколько характерных интервалов. Сильная зависимость $\rho(T)$ в области от 293 до 26 К сменяется более слабой зависимостью в интервале от 26 до 4,2 К. Такая температурная зависимость проводимости характерна для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и описывается законом Мотта, когда предэкспоненциальный член зависит от температуры [21]:

$$\rho(T) = \rho_0^{\cdot} T^{-b} \exp[(T_0/T)^{1/p}], \quad (6)$$

где $\rho_0^{\cdot}$, b и T_0 – константы, не зависящие от температуры и характеризующие исследуемый материал; T – температура измерения проводимости. Численные значения констант $\rho_0^{\cdot}$, b и T_0 можно получить следующим образом. Наилучшее спрямление зависимости $\ln\rho$ от $(1/T)^{1/p}$ (для p = 1, 2, 3, 4) в температурном интервале от 26 до 4,2 К имеет место при p = 4, рис. 5. Эта особенность хорошо видна на температурной зависимости локальной энергии активации ε_a (рис. 6), рассчитанной по формуле [22]:

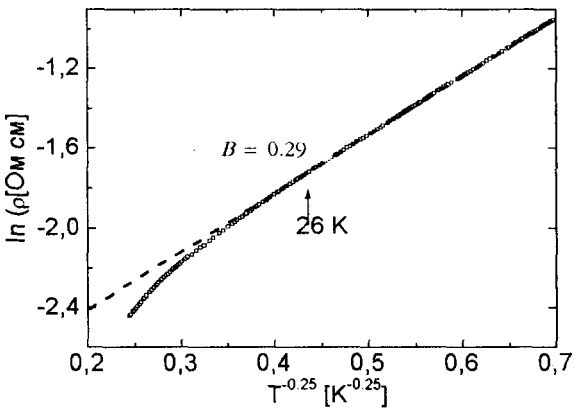


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления углеродной сетки. Пунктирная линия – аппроксимационная прямая, проведенная к графику зависимости $\ln\rho$ – $T^{-0,25}$, для температурного интервала 26–4,2 К. B – угловой коэффициент аппроксимационной прямой

$$\varepsilon_a = d(\ln\rho)/d(1/k_B T), \quad (7)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Из рис. 6 следует, что в температурном интервале от 150 до 26 К температурная зависимость удельного сопротивления определяется предэкспоненциальным членом в уравнении (6). Аналитически же, в соответствии с уравнениями (6) и (7), зависимость $\varepsilon_a(T)$ в интервале температур от 150 до 4,2 К может быть представлена в виде:

$$\varepsilon_a(T) = k_B bT + k_B(1/p)T_0^{1/p} T^{(1-1/p)}. \quad (8)$$

Первый член в уравнении (8) характеризует зависимость $\varepsilon_a(T)$ в интервале от 150 до 26 К ($\varepsilon_a(T) \sim T$), а второй член в интервале от 26 до 4,2 К ($\varepsilon_a(T) \sim T^{3/4}$). Полученные из рис. 6 экспериментальные значения для параметров b и p в уравнении (6) равны 0,3 и 4,0 соответственно. Тогда из рис. 5 для p = 4 в интервале температур от 26 до 4,2 К следуют значения констант T_0 и $\rho_0^{\cdot}$, соответственно равные 80 К и 6×10^{-2} Ом·см. Эти значения примерно одинаковы для всех исследуемых нами образцов.

В интервале от 291 до 150 К температурная зависимость удельного сопротивления описывается феноменологическим уравнением:

$$\rho(T) = \rho_1 \exp[-(T/T_1)^{c-1}], \quad (9)$$

где значения показателя c для разных исследуемых образцов лежат в интервале 1,3–1,5 (рис. 6). Представленная на рис. 6 зависимость $\varepsilon_a(T)$ для этого интервала температур характеризуется уравнением:

$$\varepsilon_a(T) = (c - 1)\ k_B T\ (T/T_1)^{c-1}. \qquad (10)$$

Для определения констант ρ_1 и T_1 в уравнении (9) на рис. 7 представлена зависимость $\ln\rho$ от $T^{0,5}$ (для случая c = 1,5). Из аппроксимационной прямой зависимости $\ln\rho(T^{0,5})$ в интервале температур от 291 до 150 К следует, что средние значения ρ_1 и T_1 для всех исследуемых нами образцов соответственно равны 0,2 Ом·см и 490 К.

Важной характеристикой полупроводниковых материалов как функциональных элементов сенсорных устройств является величина поверхности, на которой протекает хемосорбция активных газов, сопровождающаяся изменением их проводимости [23]. В этом отношении SnO_2-сетка с учетом конфигурации ее внешней поверхности (она имеет тавровое сечение) представляет определенный интерес в качестве элемента сенсора [16]. Исходя из этого, нами были проведены исследования закономерностей транспорта заряда в субмикронных сетках из оксида олова (IV). Для измерения сопротивления использовалась сетка из SnO_2, полученная отжигом на воздухе при температуре 850 °С оловянной соли КНЦ. Термообработка Sn-КНЦ соли проводилась на поликоровой подложке со встречно-штыревыми платиновыми контактами. Общая контактная площадь составляла 25,5 мм^2, размер ячеек сетки составлял 2,5 мкм, а ширина перемычек в ней равнялась 0,25 мкм.

На рис. 8 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) микросеток из SnO_2 для ряда температур в интервале от 295,5 до 575 К. С увеличением напряжения начальный линейный участок на всех кривых сменяется суперлинейным, что связывается нами с разогревом микросеток протекающим током. ВАХ для температур до 386 К практически идентичны и линейны до напряжений порядка 15 В, при этом рассеиваемая сеткой мощность составляет около 37 мВт.

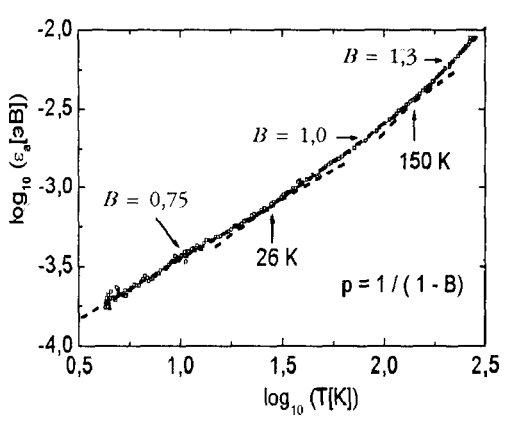


Рис. 6. Температурная зависимость локальной энергии активации проводимости углеродной сетки, полученная в соответствии с уравнением (7) из кривой рис. 5. Пунктирные линии – аппроксимационные прямые к графику для различных интервалов температур (B – их угловые коэффициенты)

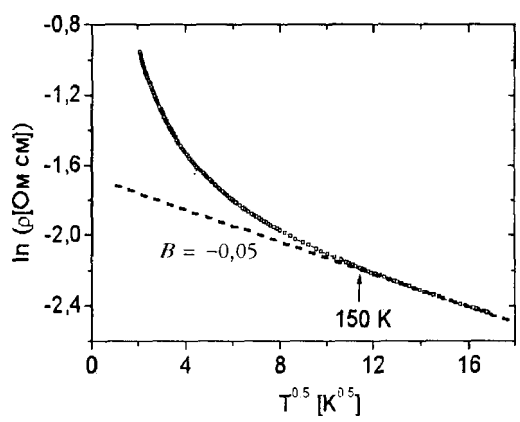


Рис. 7. Температурная зависимость удельного сопротивления углеродной сетки в координатах $\ln\rho - T^{0,5}$. Пунктирная линия – аппроксимационная прямая к графику в интервале температур 291–150 К, B – угловой коэффициент аппроксимационной прямой

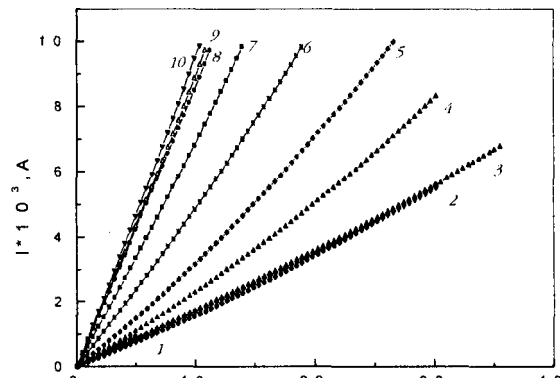


Рис. 8. Вольт-амперные характеристики микросетки из SnO_2 для различных температур (*1* – 295,5; *2* – 346; *3* – 386; *4* – 423; *5* – 447; *6* – 476; *7* – 499; *8* – 524; *9* – 548; *10* – 575 К)

Для ВАХ, снятых в температурном интервале 423–499 К, отклонение от линейной зависимости происходит при более низких напряжениях, что свидетельствует о более сильной зависимости сопротивления микросеток от температуры. ВАХ, снятые в интервале температур 524–575 К, линейны и отличаются незначительно, что указывает на слабую зависимость проводимости микросеток в данном температурном интервале.

На рис. 9 приведена температурная зависимость сопротивления микросетки из SnO_2, рассчитанная из наклонов линейных участков ВАХ, приведенных на рис. 8.

На кривой можно выделить три участка:

– первый участок роста сопротивления с повышением до температуры 386 К;

– второй участок резкого падения сопротивления с ростом температуры в интервале от 423 до 524 К;

– третий участок слабой зависимости сопротивления от температуры для температур выше 524 К.

Для определения механизма проводимости микросеток из SnO_2 на рис. 10 температурная зависимость сопротивления представлена дополнительно в масштабе $\ln R$ от $1/T$.

В общем случае проводимость полупроводников описывается формулой

$$\sigma = e\,\mu(T)\,n(T), \qquad (11)$$

где e – заряд электрона, $\mu(T)$ – подвижность и $n(T)$ – концентрация носителей заряда в полупроводнике. В формуле учтена возможность зависимости концентрации и подвижности носителей заряда от температуры. Проводимость микросеток на первом, условно выделенном нами, температурном интервале определяется носителями, возбужденными в зону проводимости с мелких уровней. Мелкие уровни полностью ионизованы при температурах, превышающих комнатную, и их концентрация остается постоянной. В данном случае

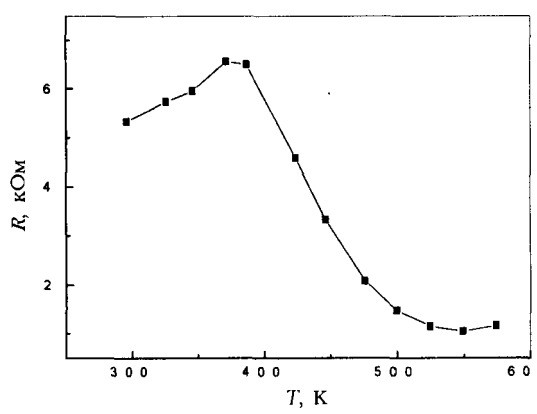


Рис. 9. Температурная зависимость сопротивления микросетки из SnO_2

проводимость определяется температурной зависимостью подвижности носителей заряда $\mu(T)$. Поскольку подвижность в исследованной области температур определяется рассеиванием носителей заряда на фононах, повышение температуры приводит к уменьшению подвижности и соответственно проводимости микросеток.

Из рис. 9 можно также заключить, что проводимость микросеток на втором промежуточном интервале температур имеет активационный характер с энергией активации E_A = 267 мэВ и определяется ионизацией глубоких примесей. Для данного случая температурная зависимость проводимости определяется температурной зависимостью концентрации носителей заряда

$$n = n_0 \exp(-E_D/k_B T), \quad (12)$$

где $E_D = 2E_A$ – энергия ионизации глубоких примесей, k_B – постоянная Больцмана, n_0 – не зависящий от температуры параметр. Зависимость подвижности от температуры на данном температурном интервале значительно слабее и нами не учитывается.

При дальнейшем повышении температуры глубокие уровни оказываются также ионизованными, и концентрация носителей заряда вновь становится постоянной. Проводимость микросеток определяется подвижностью носителей заряда и слабо зависит от температуры (третий участок).

На основании полученных данных по изучению транспорта заряда в полупроводниковой сетке из оксида олова (IV) следует, что при ее использовании в качестве чувствительного элемента датчика газа рабочая температура должна лежать в интервале 420–470 К. В данном случае изменение концентрации глубоких центров в результате адсорбции молекул газа приведет к пропорциональному изменению сопротивления образцов.

Таким образом, определены основные физико-химические параметры формирования полимерных мезоскопических сеток с гексагональной симметрией ячеек. На их основе получены низкоразмерные углеродные и различные по функциональным свойствам металлооксидные соединения (полупроводники SnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, феррит магния $MgFe_2O_4$ и высокотемпературный сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$).

Изучена проводимость углеродных микросеток и показано, что основным механизмом переноса заряда в области температур от 150 до 4,2 К является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, которая описывается зависимостью: $\rho(T) \sim T - 0{,}3 \exp[(80/T)^{1/4}]$. Локальная энергия активации в интервале 26–4,2 К характеризуется соотношением $\varepsilon_a(T) \sim T^{3/4}$, а в интервале 150–26 К соотношением $\varepsilon_a(T) \sim T$.

Проведены исследования электропроводящих свойств сетчатых структур из SnO_2 в температурном интервале 275–575 К. По вольт-амперным характеристикам SnO_2, снятым для различных температур, определена рабочая температура использования мезоскопических сеток из SnO_2 в качестве чувствительных элементов сенсорных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Yoffe A. D.* // Adv. Phys. 1993. V. 42, № 2. P. 173–262.
2. *Hosoya Y., Suga T., Yanagawa T., Kurokawa Y.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81, № 3. P. 1475–1480.

3. *Трахтенберг Л. И., Герасимов Г. Н., Григорьев Е. И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73, № 2. С. 264–276.

4. *Younan Xia, Byron Gates, Yadong Yin, Yu Lu* // Adv. Mater. 2000. V. 12, № 10. P. 693–713.

5. *Sang Hyun Park, Younan Xia* // Adv. Mater. 1998. V. 10, № 13. P. 1045–1048.

6. *Cross M. C., Hohenberg P. C.* // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 5, № 3. P. 851–1112.

7. *Karthaus Olaf, Maruyama Norihiko, Cieren Xavier* // Langmuir. The ACS Journal of Surfaces and Colloids. 2000. V. 16, № 15. P. 6071–6076.

8. *Brian T. Mayers, Byron Gates, Younan Xia* // Adv. Mater. 2000. V. 12, № 2. P. 1629–1632.

9. *Thurn-Albrecht T., Steiner R., DeRouchey J.* // Adv. Mater. 2000. V. 12, № 11. P. 787–790.

10. *Бытенский В. Я., Кузнецова Е. П.* Производство эфиров целлюлозы. Л., 1974.

11. *Роговин З. А.* Химия целлюлозы. М., 1972.

12. *Черонис Н. Д., Ма Т. С.* Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973.

13. *Ермоленко И. Н.* Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Мн., 1959.

14. *Сарыбаева Р. И., Щелохова Л. С.* Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. Фрунзе, 1985.

15. *Балезин С. А.* Практикум по физической и коллоидной химии. М., 1972.

16. *Govor I. V., Bashmakov I. A., Kaputski F. N., Pientka M. et al.* // J. Macromol. Chem. and Phys. 2000. V. 20, № 18. P. 2721–2728.

17. *Ермоленко И. Н., Люблинер Н. П., Гулько Н. В.* Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн., 1982.

18. *Башкиров Л. А., Паньков В. В.* Механизм и кинетика образования ферритов. Мн., 1988.

19. *Башмаков И. А., Тихонова Т. Ф., Капустян И. М. и др.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, № 10. С. 1837–1842.

20. *Новиков В. П.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33, № 9. С. 1111–1115.

21. *Mott N. F., Davis E. A.* Electron Processes in Non-Crystalline Materials. 1979.

22. *Hill. R. M.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1976. V. 35. P. k29–k34.

23. *Гаськов А. М., Румянцева М. Н.* // Неорган. материалы. 2000. Т. 36, № 3. С. 369–378.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 66.091

А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, С. А. ВОРОБЬЕВА

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из перспективных направлений синтетической органической химии является синтез в гетерофазных, в частности, двухфазных системах (межфазный катализ, межфазная поликонденсация), заключающийся во взаимодействии реагентов, растворенных в несмешивающихся, как правило, водно-органических средах. При этом использование в синтезе эффектов, связанных с наличием границы раздела фаз, и преимуществ, вытекающих из пространственной разобщенности реагентов и продуктов реакции, позволило создать новые технологии промышленного органического синтеза [1–3]. Не анализируя возможности данного метода, отметим, что основной областью его применения до недавнего времени являлась органическая химия.

В отличие от традиционно используемых в препаративной неорганической химии гомогенных, как правило, водных сред, при проведении реакции химического осаждения в двухфазных системах она может проходить в различных фазах: водной, органической, на границе раздела фаз со стороны водной или органической фазы, а также при переходе активной частицы с одной стороны поверхности раздела фаз на другую. Условия протекания реакции в каждой из указанных фаз существенно различны. Эти различия проявляются в различной концентрации реагентов, различных условиях диффузии, различном взаимном расположении молекул, различной степени сольватации – в апротонных растворителях взаимодействующие ионы не сольватированы и, как следствие, обладают высокой реакционной способностью. Различные условия образования и роста зародышей кристаллов осаждаемых веществ в каждой из упомянутых выше фаз являются предпосылкой получения неорганических веществ со свойствами, отличными от свойств неорганических веществ, осаждаемых из гомогенных растворов.

Одной из первых работ в области межфазного неорганического синтеза является работа Н. В. Демеенева [4], который получал пленки золота, сульфидов меди и висмута на границе раздела фаз двухфазной системы вода–бензол. В 1987–1989 гг. сотрудниками Ленинградского государственного университета методом межфазной поликонденсации в системе вода–неполярный растворитель были получены труднорастворимые неорганические соединения: силикаты, алюминаты, алюмосиликаты [5–8]. Синтезированные соединения, как показали проведенные исследования, характеризуются рядом особенностей: высокой дисперсностью, малой оводненностью, или гидрофобностью поверхности, а также определенной степенью кристалличности, которая для большинства соединений не может быть дос-

тигнута в условиях низкотемпературного осаждения в гомогенной среде. В последнее десятилетие появился ряд работ [9–26], авторы которых решают проблему получения органозолей металлов, используя метод замены растворителя и проводя синтез в двухфазных системах.

В самом общем виде суть межфазного синтеза состоит во взаимодействии реагентов, растворенных в различных фазах двухфазной системы. При этом, в отличие от синтеза в микроэмульсиях, в межфазном синтезе не допускается перемешивания фаз и реакция начинается, очевидно, на границе их раздела. В результате продукт реакции локализуется в одной из несмешивающихся фаз или на межфазной границе.

В последнее время сотрудниками лаборатории химии конденсированных сред НИИ физико-химических проблем в результате межфазного восстановления в системе неполярный растворитель–вода впервые получены коллоидные растворы Au, Ag, Pd, Ag–Pd в одну стадию и без введения в их состав специальных стабилизирующих добавок тиолов и аминов, которые традиционно используются для стабилизации органозолей благородных металлов, получаемых двухфазным синтезом [10–15]. Благородные металлы (Au, Ag, Pd, Ag–Pd) получали в результате окислительно-восстановительного взаимодействия борогидрида натрия и комплексных соединений соответствующих металлов с четвертичным аммониевым соединением, растворенных соответственно в водной и органической фазах двухфазной системы декан–вода (гексан–вода) [27–35]. В качестве четвертичного аммониевого соединения использовали N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийиодид, впервые синтезированный на кафедре аналитической химии Белгосуниверситета. В отличие от известных и использовавшихся авторами [13–15, 18] четвертичных аммониевых соединений N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийиодид растворяется (как в виде индивидуального соединения, так и в виде комплексных соединений с металлами) в неполярных растворителях, в частности гексане, октане, декане, что и было использовано для перевода золота, серебра, палладия в органическую фазу.

В общем виде схему реакций, протекающих при межфазном восстановлении серебра, можно представить следующим образом:

$$KI + AgI \rightarrow K[AgI_2],$$

$$K[AgI_2]\,(\text{вода}) + [N(R^{I})_3R^{II}]\,I\,(\text{гексан}) \rightarrow [N(R^{I})_3R^{II}]\,[AgI_2]\,(\text{гексан}) + KI\,(\text{вода}),$$

$$m\,[N(R^{I})_3R^{II}]\,[AgI_2]\,(\text{гексан}) + m\,e^{-}\,(\text{вода}) \rightarrow Ag_m\,(\text{гексан}) + m\,I^{-}\,(\text{вода}) + m\,[N(R^{I})_3R^{II}]\,I\,(\text{гексан}),$$

где $R^{I} \equiv C_{10}H_{21}$, $R^{II} \equiv (CH_2)_2\,N(C_{10}H_{21})$.

В результате в органической фазе (гексане7) образуется коллоидный раствор серебра красно-коричневого цвета. По мере старения (спустя 3–4 ч) окраска раствора переходит в коричневую, затем желтую, на дне сосуда появляется серый осадок металлического серебра. Полное обесцвечивание раствора, сопровождающееся выпадением осадка металлического серебра, наблюдается через 7 дней. В соответствии с данными рентгенофазового анализа дисперсная фаза свежеприготовленного коллоидного раствора образована кристаллическими частицами металлического серебра, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) которых

составляет 30–50 нм. При этом, как показали электронно-микроскопические наблюдения, серебро кристаллизуется в органической фазе в виде сферических и близких к сферическим частиц. Размер частиц серебра в области максимума кривых распределения по размерам для дисперсной фазы свежеприготовленного и хранившегося в течение 3 ч коллоидных растворов составляет 26 нм (σ = 0,67), что соответствует размерам ОКР. Для осадков серебра, выделившихся из коллоидного раствора спустя 3 ч и 7 дней, максимумы кривых распределения отвечают значениям 45 нм (σ = 0,58) и 58 нм (σ = 0,30) соответственно. Наблюдаемое в процессе хранения коллоидных растворов серебра увеличение размера частиц и однородности распределения их по размерам является, очевидно, результатом седиментационного фракционирования и срастания частиц дисперсной фазы.

Анализ эволюции оптических спектров показал, что в процессе межфазного получения и старения коллоидных растворов серебра наблюдается смещение полосы поглощения оптического спектра в коротковолновую область. Так, оптические спектры свежеприготовленного коллоидного раствора серебра в декане, полученного межфазным синтезом, характеризуются широкой полосой поглощения в области 370–700 нм с максимумом при 460–480 нм. По мере старения образцов в течение суток наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения, ее сужение и смещение максимума в область меньших длин волн (до 420 нм). В дальнейшем положение максимума полосы поглощения сохраняется постоянным (λ = 420 нм) при постепенном уменьшении его интенсивности. В соответствии с литературными данными смещение λ_{max} в сторону меньших длин волн может быть обусловлено уменьшением размера частиц, вызванным, например, образованием кластеров (агрегатов) частиц на первых стадиях реакции с последующим их распадом, изменением оптических характеристик среды [36], адсорбцией молекул ПАВ на поверхности частиц [19], уменьшением эффективного заряда на восстанавливаемых коллоидных частицах [37]. Согласно электронно-микроскопическим наблюдениям в процессе межфазного восстановления происходит постепенное увеличение размера частиц дисперсной фазы коллоидного раствора, поэтому смещение максимума полосы поглощения полученных межфазным восстановлением коллоидных растворов серебра в коротковолновую область нельзя объяснить уменьшением размера частиц в процессе синтеза, как, например, в работе [38], где размер частиц золота последовательно уменьшался в процессе восстановления цитрат-ионами, что сопровождалось «красным» сдвигом полосы оптического поглощения. Теоретический расчет оптических спектров, проведенный сотрудниками Института атомной и молекулярной физики НАН Беларуси на основании теории Ми [36] с учетом специально измеренных показателей преломления ЧАС, растворов ЧАС и N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийдийодоаргентата (I) в гексане, показал, что величины экспериментально наблюдаемого и теоретически рассчитанного смещения оптического спектра существенно различаются, что не позволяет объяснять наблюдаемый «красный» сдвиг полосы поглощения исключительно изменением оптических характеристик среды. Другие возможные причины смещения полосы поглощения оптических спектров коллоидных растворов серебра в процессе получения и хранения в коротковолновую область, а именно адсорбция молекул ПАВ на поверхности

частиц, уменьшение эффективного заряда на восстанавливаемых коллоидных частицах, образование кластеров (агрегатов) частиц на начальных стадиях реакции с последующим их распадом, нуждаются в дополнительном экспериментальном обосновании.

В отличие от коллоидного серебра, золото, образующееся в результате межфазного восстановления, локализуется одновременно в обеих фазах двухфазной системы: в органической – в виде коллоидного раствора малинового цвета, в водной – в виде фиолетовой пленки на поверхности стенок реакционного сосуда.

$$K[Au(CN)_2](\text{вода}) + [N(R^1)_3R^{11}]I(\text{гексан}) \rightarrow [N(R^1)_3R^{11}][Au(CN)_2]I(\text{гексан}) + KI(\text{вода}),$$

$$m[N(R^1)_3R^{11}][Au(CN)_2](\text{гексан}) + me^-(\text{вода}) \rightarrow Au_m(\text{вода, гексан}) + mCN^-(\text{вода}) + m[N(R^1)_3R^{11}]CN(\text{гексан}),$$

где $R^1 \equiv C_{10}H_{21}$, $R^{11} \equiv (CH_2)_2N(C_{10}H_{21})$.

Анализ микрофотографий и гистограмм частиц дисперсной фазы свежеприготовленного коллоидного раствора золота в гексане свидетельствует о том, что в результате межфазного синтеза золото кристаллизуется в среде гексана в виде сферических частиц. При этом d_{max} частиц золота составляет 2,6 нм (σ = 0,47).

Оптические спектры коллоидных растворов золота, отбираемых из реакционного сосуда на различных стадиях синтеза, характеризуются адсорбционным максимумом при 514 нм, положение которого сохраняется неизменным в течение всего времени наблюдений (~11 ч). Изменяется лишь интенсивность полосы поглощения, которая монотонно возрастает со временем. При старении интенсивность адсорбционного максимума уменьшается, что является следствием уменьшения содержания золота в органической фазе. Длинноволновая часть спектра остается при этом неизменной. Указанный процесс сопровождается визуально наблюдаемым нарушением седиментационной устойчивости коллоидного раствора и выпадением осадка.

В рентгенофотоэлектронном спектре осадка, выделяющегося из коллоидного раствора золота в гексане при старении, наряду с дублетом, характеризующим золото в нулевой степени окисления (Au $f_{7/2}$ (83,7 эВ) и Au $f_{5/2}$ (87,4 эВ)), наблюдаются пики, соответствующие энергиям связи 84,7 и 88,8 эВ. Химический сдвиг в сторону больших значений энергии обусловлен, очевидно, присутствием в образце золота в окисленном состоянии [10, 39, 40]. Кроме того, в спектре наблюдается пик N1s при 399,0 эВ. Полученные результаты позволяют предположить, что в осадке, выделенном из коллоидного раствора, наряду с металлическим золотом, содержится комплекс $[Au(CN)_2]N(R^1)_3R^{11}$, использовавшийся в синтезе в качестве реагента и не полностью вступивший в реакцию.

Осадок, выделяющийся при старении коллоидного раствора золота в гексане, согласно электронно-микроскопическим наблюдениям, образован сферическими частицами с диаметром в максимуме кривой распределения, равным 2,5 нм (σ = = 0,61). Частицы золота образуют не имеющие плотной упаковки скопления, среднее значение фрактальной размерности которых составляет 1,8, что соответствует механизму агрегации кластер-частица при броуновском движении [26].

Пленка, осаждающаяся на стенках реакционного сосуда в водной фазе, согласно данным рентгенофазового анализа образована кристаллическими частицами металлического золота. Данные рентгенофотоэлектронного анализа подтвержда-

ют образование золота в нулевой степени окисления: в спектре наблюдается дублет Au $f_{7/2}$ (83,7 эВ) и Au $f_{5/2}$ (87,4 эВ), характерный для металлического золота Au^0 [24]. Согласно электронно-микроскопическим наблюдениям, пленка золота, осаждающаяся на стекле в водной фазе, образована сферическими частицами, объединенными в более крупные агрегаты. Максимум кривой распределения частиц по размерам соответствует 8,2 нм (σ = 0,57).

Коллоидные растворы палладия получали межфазным восстановлением комплексной соли N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийтетрайодопалладата (II) борогидридом натрия.

$$4KI + Pd(NO_3)_2 \rightarrow K_2[PdI_4] + 2KNO_3,$$
$$K_2[PdI_4](\text{вода}) + 2[N(R^I)_3R^{II}]I(\text{гексан, хлороформ}) \rightarrow$$
$$\rightarrow [N(R^I)_3R^{II}]_2[PdI_4](\text{гексан, хлорформ}) + 2KI,$$
$$m[N(R^I)_3R^{II}]_2[PdI_4](\text{гексан, хлороформ}) + me^-(\text{вода}) \rightarrow m\text{Pd}(\text{гексан, хлороформ}) +$$
$$+ mI^-(\text{вода}) + 2m[N(R^I)_3R^{II}]I(\text{гексан, хлороформ}),$$

где $R^I \equiv C_{10}H_{21}$, $R^{II} \equiv (CH_2)_2N(C_{10}H_{21})$.

В результате межфазного восстановления в органической фазе формируется коллоидный раствор палладия черного цвета. Дисперсная фаза полученного коллоидного раствора, как следует из результатов электронно-микроскопических исследований, сформирована из сферических частиц палладия диаметром 0,8–2,8 нм (d_{max} = 1,4 нм, σ = 0,29), которые образуют объемные скопления, не имеющие определенной формы и размера.

Оптические спектры коллоидных растворов палладия характеризуются бесструктурным поглощением в видимой области спектра. По мере хранения интенсивность поглощения света коллоидными растворами уменьшается, что связано с уменьшением концентрации палладия в коллоидных растворах в результате их разрушения и выпадения осадка рентгеноаморфного палладия.

При межфазном совместном восстановлении серебра и палладия в качестве исходных реагентов использовали комплексные иодиды металлов, которые эффективно экстрагируются из водной фазы в органическую четвертичными аммониевыми соединениями с образованием комплексных соединений – N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийдийодоаргентата (I) и соли N,N,N-тридецил(3-аза-3-децилтридекан)аммонийтетрайодопалладата (II). В результате образуется коллоидный раствор черного цвета в органической фазе и пленка на границе раздела фаз.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям пленка, образующаяся на границе раздела фаз, состоит из сферических, не агрегированных частиц диаметром 1,5–4,6 нм (d_{max} = 2,2 нм, σ = 0,17). Рентгенофотоэлектронные спектры анализируемой пленки характеризуются наличием пиков при энергиях связи 374,0, 368,2, 341,0 и 335,7 эВ, соответствующих Ag и Pd в нулевых степенях окисления. При этом соотношение серебра и палладия в пленке, выделяющейся на границе раздела фаз в результате межфазного восстановления, составляет 1,8:1,0 (64 % Ag и 36 % Pd). Отсутствие смещения электронной плотности металлов и, как следствие, дополнительных пиков в рентгенофотоэлектронном спектре свидетельствует об отсутствии на поверхности металлических частиц соединений металлов в окисленном состоянии.

В оптических спектрах серебро-палладиевых коллоидных растворов, время получения которых не превышало 30 мин, наблюдается плечо в области 400–450 нм, соответствующее металлическому серебру. Оптические спектры серебро-палладиевых коллоидных растворов, полученных на более поздних стадиях межфазного восстановления, аналогичны оптическим спектрам коллоидных растворов индивидуального палладия и характеризуются бесструктурным поглощением в видимой области спектра с монотонным увеличением поглощения в коротковолновой его области. На кривых поглощения не наблюдается максимума, характерного для коллоидного серебра, что может быть обусловлено его маскированием вследствие большей по сравнению с Ag оптической плотностью коллоидного раствора палладия или образованием в результате межфазного восстановления на поверхности серебряных частиц оболочки, состоящей из частиц палладия. Оптический спектр частиц серебра и палладия, полученных на границе раздела фаз в процессе межфазного восстановления металлов и нанесенных в виде пленки на стекло, идентичен оптическому спектру коллоидного раствора.

При хранении коллоидных серебро-палладиевых растворов спустя 3 ч наблюдается нарушение седиментационной устойчивости и выпадение осадка, образованного согласно данным рентгенофазового анализа и электронно-микроскопическим наблюдениям, сферическими частицами рентгеноаморфного палладия диаметром 1,5–3,5 нм (d_{max} = 2,1 нм, σ = 0,15).

Факт одновременного образования пленок благородных металлов на границе раздела фаз и дискретных частиц в одной из фаз двухфазной системы указывает на возможность существенно различного распределения полярных молекул восстанавливаемых комплексных соединений – в виде сплошного и в виде дискретного *слоя полярных молекул на границе раздела фаз. При малом содержании* комплекса в фазе неполярного растворителя олеофильные мицеллы этого комплекса, попадая на границу раздела фаз, под действием сил поверхностного натяжения раскрыва-ются так, что гидрофильная часть мицеллы оказывается в воде, т. е. мицеллы трансформируются в лиофильно-лиофобные образования, которые можно назвать полумицеллами. При достаточно большой их концентрации образуется сплошной слой, благоприятствующий формированию пленки новой фазы, а при малой – создаваемые ими микронеоднородности в поверхности раздела фаз приводят к соответствующим отклонениям в поверхностном натяжении, а следовательно, и к геометрическим микронеровностям поверхности раздела. Масштаб этих микронеровностей может определять размеры частиц твердой фазы, формирующейся в ходе реакции. Сформировавшаяся твердая частица изменяет баланс сил на границе раздела, в результате чего она переходит в фазу неполярного или полярного растворителя в зависимости от того, энергия какого взаимодействия с частицей будет больше – двойного электрического слоя в воде или адсорбционного слоя в углеводороде. Рассмотренная схема может служить рабочей гипотезой при анализе факторов, влияющих на размер частиц металлов, получаемых межфазным синтезом.

В отличие от благородных металлов, медь получали межфазным восстановлением борогидридом натрия олеата меди, растворенного в гексане [41]:

$$Cu(C_{17}H_{33}COO)_2(\text{гексан}) + 4NaBH_4(\text{вода}) + 7H_2O \rightarrow Cu(\text{вода, гексан}) + \\ + Na_2B_4O_7(\text{вода}) + 2C_{17}H_{33}COONa(\text{вода, гексан}) + 15H_2.$$

Продуктом межфазного восстановления олеата меди в двухфазной системе вода–гексан является смесь меди металлической и оксида меди (I), размер областей когерентного рассеяния которых составляет 5–15 нм. В зависимости от условий реакции (концентрация и соотношение реагентов, pH среды, объем водной фазы) продукты реакции образуются в виде коллоидных растворов в водной фазе, осадков на границе раздела фаз или в органической фазе. При этом изменение состояния (осадок, коллоидный раствор) и области локализации (гексан, вода, спирт) продуктов межфазного взаимодействия олеата меди и борогидрида натрия возможно за счет изменения состава двухфазной системы и концентрации взаимодействующих реагентов. Так, при прочих равных условиях в водно-органической системе гексан–вода продукты реакции образуются в виде коллоидных растворов в воде или осадка в гексане. В двухфазной системе, образованной двумя несмешивающимися органическими растворами (гексане и этаноле), продукты реакции локализуются в фазе полярного растворителя – этаноле. Сложность процессов, протекающих при межфазном восстановлении, и зависимость их от многих факторов не позволили определить пороговые концентрации реагентов, при изменении которых продукты межфазного взаимодействия локализуются в одной из фаз двухфазной системы или на границе раздела фаз. Однако в изученном интервале концентраций, как показали проведенные исследования, чем ниже концентрация олеата меди и борогидрида натрия, тем вероятнее получение продуктов реакции в виде коллоидного раствора, что обусловлено, очевидно, низкой концентрацией частиц дисперсной фазы и отсутствием, как следствие, эффективного межчастичного взаимодействия, приводящего к образованию осадка. Фактором, способствующим уменьшению размера частиц Cu и Cu_2O, образующихся в процессе межфазного восстановления олеата меди, является pH среды. Можно предположить, что уменьшение размера частиц меди и оксида меди (I) обусловлено увеличением скорости реакции межфазного восстановления вследствие ускорения разложения борогидрида натрия при снижении pH среды [45].

Оптические спектры коллоидных растворов, полученных в результате межфазного восстановления олеата меди, характеризуются широкой полосой поглощения в видимой области спектра, наличием максимума кривой поглощения при 560–590 нм и достаточно сильным поглощением при 800 нм. Наблюдаемые в оптических спектрах коллоидных растворов меди максимум при 560–590 нм и поглощение в области 800 нм, согласуются с данными, опубликованными авторами работ [42–44], которые, используя различные методы исследования, показали, что спектры с указанными параметрами характерны для коллоидных растворов, дисперсная фаза которых образована частицами металлической меди в оболочке оксида меди (I).

При старении малоконцентрированных водных коллоидных растворов меди выделения осадка меди и оксида меди (I) не происходит. Наблюдается лишь их обесцвечивание, сопровождающееся выпадением на дно реакционного сосуда светло-голубого осадка. При этом в спектре поглощения максимум при 590 нм, характерный для металлической меди, исчезает. После добавления к обесцветив-

шейся системе свежеприготовленного раствора борогидрида натрия окраска восстанавливается до черной или темно-коричневой. В спектрах растворов вновь появляется пик при 560–590 нм и наблюдается значительное поглощение в области 800 нм. Явление обратимого изменения окраски водных коллоидных растворов меди, полученных межфазным синтезом, аналогичное наблюдаемому нами, было описано в [37] при изучении коллоидных растворов серебра, полученных восстановлением нитрата серебра борогидридом натрия в присутствии катионных и анионных поверхностно-активных веществ.

Голубой осадок, выделяющийся из водного коллоидного раствора в процессе старения, как показали результаты его анализа методами жидкостной хроматографии и ПМР-спектроскопии, представляет собой стеарат меди. Очевидно, в изучаемой системе происходит низкотемпературное гидрирование двойной связи олеат-иона, катализируемое металлической медью, выделяющейся в результате межфазного взаимодействия олеата меди и борогидрида натрия с образованием стеарата натрия по реакции $C_{17}H_{33}COONa \xrightarrow{H_2} C_{17}H_{35}COONa$. Образовавшийся стеарат натрия взаимодействует с металлической медью с образованием соответствующего стеарата меди:

$$2Cu + O_2 + 4C_{17}H_{35}COONa + 2H_2O \rightarrow 2Cu(C_{17}H_{35}COO)_2 + 4NaOH.$$

При добавлении свежеприготовленного раствора борогидрида натрия происходит восстановление образовавшегося и выпавшего в виде осадка стеарата меди с образованием коллоидного раствора:

$$Cu(C_{17}H_{35}COO)_2 + 4NaBH_4 + 7H_2O \rightarrow Cu + Na_2B_4O_7 + 2C_{17}H_{35}COONa + 15H_2.$$

В данном эксперименте наиболее интересным и нуждающимся в дополнительном исследовании является вопрос, касающийся низкотемпературного гидрирования двойной связи олеиновой кислоты, т. к. известно, что гидрирование олефинов имеет место при комнатной температуре только в присутствии благородных металлов, в частности платины. Гидрирование олефиновых группировок переходными металлами, например никелем Ренея, происходит при повышенных температурах.

Аналогично металлической меди, изменение состояния, области локализации, фазового и дисперсного состава оксидов, гидроксидов и солей, получаемых межфазным синтезом, определяется составом двухфазной системы и концентрацией взаимодействующих реагентов [46–48].

Оксид цинка получали обменным взаимодействием олеата цинка и гидроксида натрия, растворенных соответственно в органической и водной фазах двухфазной системы декан–вода:

$$Zn(C_{17}H_{33}COO)_2(\text{декан}) + 2NaOH(\text{вода}) \rightarrow ZnO(\text{вода, декан}) + 2C_{17}H_{33}COONa(\text{вода}) + H_2O.$$

Изменение условий осаждения (температура, соотношение реагентов) и состава двухфазной системы (декан–вода, декан–этанол) позволило получить образцы оксида цинка, существенно различающиеся между собой и отличающиеся от ZnO, осажденного из водных растворов, как по размеру и форме, так и по состоянию (области локализации). В системе декан–вода в зависимости от условий реакции (температура, соотношение реагентов) оксид цинка осаждается в виде осадка,

сформированного игольчатыми частицами длиной 200–600 нм и толщиной 90–150 нм при избытке гидроксида натрия, в то время как при стехиометрическом соотношении реагентов оксид цинка образуется в фазе декана в виде золя, состоящего из частиц размером 100–230 нм с признаками огранки. Сравнение формы и размера областей когерентного рассеяния частиц оксида цинка, полученных в системе декан–вода при различных условиях, свидетельствует о том, что при стехиометрическом соотношении реагентов и прочих равных условиях скорость процесса существенно ниже, что приводит к образованию более крупных первичных частиц, в ряде случаев ограненных. При одинаковых условиях синтеза (температура, концентрация, соотношение реагентов) в различных системах (декан–вода, декан–этанол, водные растворы) образуются осадки, различающиеся по составу (неидентифицированый осадок в системе декан–вода и ZnO в системе декан–этанол и водных растворах) и форме. Оксид цинка, полученный в результате межфазного взаимодействия, образован сферическими частицами диаметром 90–170 нм, в то время как при осаждении из водных растворов оксид цинка осаждается в виде крупных частиц, образованных сросшимися игольчатыми частицами длиной 270–460 нм и толщиной 50–100 нм.

В результате межфазного взаимодействия олеата меди и гидроксида натрия при комнатной и повышенных температурах образуются коллоидные растворы CuO и различные порошки (CuO, $Cu(OH)_2$, сферические или игольчатые), состав и морфология которых в значительной степени определяются фазой, в которой они формируются, и условиями реакции.

При комнатной температуре в результате взаимодействия олеата меди и гидроксида натрия, растворенных соответственно в октане (декане) и воде, в водной фазе образуется голубой осадок $Cu(OH)_2$.

$$Cu(C_{17}H_{33}COO)_2(\text{октан, декан}) + 2NaOH(\text{вода}) \rightarrow$$
$$\rightarrow Cu(OH)_2 + 2C_{17}H_{33}COONa(\text{вода}).$$

В отличие от гидроксида меди (II), осаждающегося из водных растворов в виде плохо закристаллизованных сферических частиц, $Cu(OH)_2$ в водной фазе двухфазной системы октан–вода формируется в виде игольчатых частиц, что свойственно хорошо закристаллизованным структурам. При замене в системе октан–вода воды на этанол оксид меди (II) образуется в фазе этанола при комнатной температуре и в течение 2 ч, т. е. в условиях существенно более мягких по сравнению с теми, которые используются при получении CuO старением $Cu(OH)_2$, осажденного из водных растворов.

При повышении температуры синтеза до 95 °C в результате межфазного взаимодействия олеата меди и гидроксида натрия в органической фазе образуется коллоидный раствор коричневого цвета [47, 48]. В соответствии с результатами рентгенофазового анализа дисперсная фаза полученного коллоидного раствора образована кристаллическими частицами CuO, размер областей когерентного рассеяния которых составляет 3,2 нм. Присутствие в ИК Фурье-спектре частиц дисперсной фазы, выделенных из коллоидного раствора, полос поглощения карбоксилат-иона (1560, 1409, 1313, 1273 $см^{-1}$) свидетельствуют о том, что наряду с оксидом меди она содержит олеат меди – исходный реагент для получения оксида

межфазным синтезом. При этом мольное соотношение CuO: олеат меди, рассчитанное на основании данных количественной ИК спектроскопии и фотоколориметрического анализа, составляет 5,4:1,0. Согласно данным электронно-микроскопических наблюдений, в отличие от оксида меди, осаждающегося из водных растворов в виде игольчатых частиц, оксид меди, получаемый межфазным синтезом, кристаллизуется в виде сферических частиц в оболочке олеата меди, который обеспечивает седиментационную устойчивость коллоидных растворов. Полученный образец оксида меди характеризуется узким распределением частиц по размерам с максимумом в области 6,0 нм (σ = 0,195). Необходимо при этом отметить, что распределение частиц CuO по размерам характеризуется малой дисперсией (σ^2 = 0,038).

Сульфиды меди, цинка, кадмия получали обменным взаимодействием соответствующих олеатов, растворенных в гексане или хлороформе, и водными растворами сульфида натрия:

$$Me(C_{17}H_{33}COO)_2(\text{гексан, хлороформ}) + Na_2S(\text{вода}) \rightarrow MeS + 2C_{17}H_{33}COONa(\text{вода})$$

или сероводорода

$$Me(C_{17}H_{33}COO)_2(\text{гексан, хлороформ}) + H_2S(\text{вода}) \rightarrow MeS + 2C_{17}H_{33}COOH(\text{гексан, хлороформ}).$$

При использовании в качестве осадителя Na_2S вне зависимости от условий осаждения (соотношение и условия подачи реагентов, температура, состав органической фазы) сульфид меди образуется в водной фазе в виде коллоидного раствора темно-коричневого цвета. При этом на начальной стадии в водной фазе образуется осадок, который спустя 40–50 мин после начала синтеза «растворяется» с образованием коллоидного раствора. Дисперсная фаза коллоидного раствора образована рентгеноаморфными сферическими частицами диаметром 5–25 нм, образующими агрегаты размером до 300 нм. При осаждении водным раствором H_2S сульфид меди осаждается в обеих фазах двухфазной системы гексан–вода, область преимущественной локализации определяется соотношением реагентов. При стехиометрическом соотношении сульфид меди (II) осаждается в основном в водной фазе в виде рентгеноаморфного осадка, образованного сферическими частицами диаметром 25–300 нм. При двукратном избытке H_2S в органической фазе образуется осадок сульфида меди (II), в водной – коллоидный раствор. При последующем увеличении избытка H_2S наблюдается образование коллоидного раствора CuS в водной фазе.

В связи с низкой растворимостью олеата цинка в гексане межфазный синтез сульфида цинка проводили в системе хлороформ–вода. В результате при сверхстехиометрическом избытке сульфида натрия сульфид цинка осаждается на границе раздела фаз в виде объемного белого осадка, образованного частицами ZnS, размер областей когерентного рассеяния которых составляет 4–5 нм. При стехиометрическом соотношении реагентов наряду с осаждением ZnS на границе раздела фаз наблюдается образование седиментационно-устойчивой суспензии сульфида цинка в органической фазе двухфазной системы.

При межфазном осаждении CdS сульфидом натрия наблюдается одновременное образование коллоидных растворов в водной и органической фазах и осадка на

границе раздела фаз. Дисперсная фаза коллоидного раствора в гексане, в соответствии с данными рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов, образована кристаллическими частицами сульфида кадмия, размер областей когерентного рассеяния которых составляет 2 нм. Оптические спектры полученных коллоидных растворов характеризуются максимумом при 311 нм, положение которого не зависит от соотношения олеата кадмия и сульфида натрия. С учетом данных, представленных в [49], можно предположить, что размер образующихся в органической фазе частиц сульфида кадмия не превышает 2 нм.

При осаждении сульфида кадмия водным раствором сероводорода коллоидный раствор образуется только в органической фазе. Процесс образования коллоидного раствора начинается на границе раздела фаз, где на начальной стадии образуется осадок, который спустя 15–20 мин «растворяется» с образованием ярко-желтого коллоидного раствора сульфида кадмия в гексане. Размер областей когерентного рассеяния частиц дисперсной фазы составляет 4–5 нм. Аналогично сульфиду кадмия, полученному при осаждении его сульфидом натрия, в оптических спектрах коллоидного раствора, образующегося в органической фазе при осаждении CdS водным раствором сероводорода, наблюдается максимум при 311 нм.

Анализ препаративных возможностей межфазного синтеза свидетельствует о том, что состояние (осадок, пленка, коллоидный раствор) и область локализации (органическая или водная фаза, граница раздела фаз) продуктов реакции зависят от многих факторов – природы, концентрации и соотношения реагентов, температуры реакции, объема фаз и площади поверхности раздела, что не позволяет в настоящее время сформулировать закономерности межфазного синтеза, которые имели бы общий характер для соединений различных классов.

Вместе с тем полученные данные позволяют отметить некоторые особенности межфазного синтеза. Это, в первую очередь, возможность получения коллоидных растворов без введения в их состав дополнительных поверхностно-активных веществ и стабилизирующих добавок. Частицы дисперсной фазы коллоидных растворов в условиях межфазного синтеза образуются одновременно с образованием поверхностно-активных веществ (олеиновой кислоты или олеата натрия) и стабилизирующих добавок (четвертичных аммониевых соединений) и с этой точки зрения процесс получения коллоидного раствора при межфазном взаимодействии может рассматриваться как самоорганизующийся, когда концентрация поверхностно-активного вещества, необходимая и достаточная для получения коллоидного раствора, создается в процессе синтеза, а не подбирается эмпирическим путем, как, например, при получении ферромагнитных жидкостей.

Другая особенность межфазного синтеза заключается в том, что данный метод позволяет получать неорганические вещества в нехарактерном для них состоянии и в условиях, существенно более мягких по сравнению с теми, которые используются при получении тех же веществ химическим осаждением их водных растворов, что было продемонстрировано на примере оксида и гидроксида меди.

Характерной особенностью коллоидных растворов, получаемых межфазным синтезом, является также высокая однородность частиц дисперсной фазы и, как следствие, малая дисперсия распределения частиц по размерам, что принципиально важно для получения современных материалов на их основе.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИИ физико-химических исследований, принимавшим активное участие в экспериментальных исследованиях – В. В. Мушинскому и Н. С. Собаль, магистранту Е. Н. Гарцуевой, а также сотрудникам Института атомной и молекулярной физики НАН Беларуси и Института электроники НАН Беларуси, проводившим спектральные и рентгенофотоэлектронные исследования синтезированных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Яновская Л. А., Юфит С. С.* Органический синтез в двухфазных системах. М., 1982.
2. *Юфит С. С.* Механизм межфазного катализа. М., 1984.
3. *Демлов Э., Демлов З.* Межфазный катализ. М., 1987.
4. *Деменев Н. В.* // Труды института химии и металлургии. 1948. Вып. 1. С. 10.
5. *Цветков В. К., Сыркова О. В., Гаврилина И. П.* // Формирование и свойства высокодисперсных систем. М., 1989. С. 185.
6. *Гаврилина И. П., Сыркова О. В., Цветков В. К.* // Журн. прикл. химии. 1988. № 2. С. 412.
7. *Сыркова О. В., Кабанов А. Д., Цветков В. К.* // Журн. прикл. химии. 1988. № 2. С. 415.
8. *Сыркова О. В., Цветков В. К.* // Направленный синтез твердых веществ. М., 1987. Вып. 2. С. 133.
9. *Логинов А. В., Горбунова В. В., Бойцова Т. Б.* // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 189.
10. *Brust M., Walker M., Bethell D. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 7. P. 801.
11. *Leff D. V., Brandt L., Heath J.* // Langmuir. 1996. V. 12, № 20. P. 4723.
12. *Johnson S. R., Evans S. D., Mahon S. W., Ulman A.* // Supramolecular Science. 1997. V. 4, № 3–4. P. 329.
13. *Kang S. Y., Kim K.* // Langmuir. 1998. V. 14, № 1. P. 226.
14. *Fan C., Jiang L.* // Langmuir. 1997. V. 13, № 11. P. 3059.
15. *Meguro K., Torizuka M., Esumi K.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61, № 2. P. 341.
16. *Nakao Y.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 18. P. 2067.
17. *Collins I. R., Taylor S. E.* // J. Dispersion Science and Technology. 1991. V. 12, № 5–6. P. 403.
18. *Wang W., Efrima Sh., Regev O.* // Langmuir. 1998. V. 14, № 3. P. 602.
19. *Liz-Marzan L. M., Lado-Tourino I.* // Langmuir. 1996. V. 12, № 15. P. 3585.
20. *Hira H., Aizawa H.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 161, № 2. P. 471.
21. *Liu H., Toshima N.* // J. Chem. Soc. 1992. № 16. P. 1095.
22. *Garrell R. L., Shultz R. H.* // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 105, № 2. P. 483.
23. *Duxin N., Brun N., Colliex C., Pileni M. P.* // Langmuir. 1998. V. 14, № 8. P. 1984.
24. *Quinn M., Mills G.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98, № 39. P. 9840.
25. Active metals // Ed. Furster A. VCH Verlagsguels. 1996. P. 237.
26. *Brust M., Fink J., Bethell D. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. № 14. P. 1655.
27. *Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И.* // Докл. НАН Беларуси. № 4. 1998. С. 74.
28. *Воробьева С. А., Лесникович А. И., Собаль Н. С.* // Тез. 2-й междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб., 1998. С. 164.
29. *Воробьева С. А., Лесникович А. И., Собаль Н. С.* // Тез. 2-й междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб., 1998. С. 162.
30. *Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И., Тявловская Е. А.* // Докл. НАН Беларуси. Т. 44, № 1. 2000. С. 57.

31. *Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Sobal N. S.* // Colloid and Surfaces, A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. V. 152, № 3. P. 375.

32. *Vorobyova S. A., Sobal N. S., Lesnikovich A. I.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviewes and Short Notes to Nanomeeting' 99. Minsk, 1999. P. 314.

33. *Vorobyova S. A., Sobal N. S., Lesnikovich A. I.* // Colloid and Surfaces, A: Physicochem. and Eng. Asp. 2001. V. 176. P. 273.

34. *Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И.* // Сб. информац. материалов 3-й междунар. конф. «Благородные и редкие металлы». Донецк, 2000. С. 235.

35. *Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И.* // Тез. докл. I Всероссийской конф. «Химия поверхности и нанотехнология». СПб., 1999. С. 59.

36. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М., 1986.

37. *Pal T., Sau T. K., Jana N.* // Langmuir. 1997. V. 13, № 6. P. 1481.

38. *Chow M. K., Zukoski C. F.* // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 165, № 1. P. 97.

39. *Карлсон Т.* Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л., 1981.

40. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984.

41. *Воробьева С. А., Собаль Н. С., Лесникович А. И.* // Тез. докл. I Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология». СПб., 1999. С. 23.

42. *Lisiecki I., Billoudet F., Pileni M. P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 10. P. 4160.

43. *Lisiecki I., Pileni M. P.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99, № 14. P. 5077.

44. *Lisiecki I., Pileni M. P.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115, № 10. P. 3887.

45. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1987.

46. *Воробьева С. А., Лесникович А. И., Мушинский В. В.* // Тез. 2-й междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб., 1998. С. 161.

47. *Воробьева С. А., Мушинский В. В., Лесникович А. И.* // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41, № 4. С. 62.

48. *Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Mushinskii V. V.* // Colloid and Surfaces, A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. V. 150, № 1–3. P. 297.

49. *Weller H., Schmidt H. M., Koch U. et al.* // J. Phys. Chem. 1986. № 124. P. 557.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.124 + 541.11

М. Л. ЖЕЛУДКЕВИЧ, А. Г. ГУСАКОВ, А. Г. ВОРОПАЕВ,
А. А. ВЕЧЕР, Е. Н. КОЗЫРСКИЙ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОТОКАМИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА

ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимодействия материалов с атомарным кислородом в последнее время представляет существенный интерес в связи с тем, что возникает необходимость использования материалов в средах, содержащих значительное количество атомарного кислорода. К ним относятся среды, в которых протекают некоторые плазменные процессы, космическая среда на низких околоземных орбитах и т. д.

На поверхность космических летательных аппаратов, находящихся на низких околоземных орбитах (90–700 км), падает значительный поток атомарного кислорода порядка 10^{15} атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$, который вызывает окисление и деструкцию конструкционных материалов космических летательных аппаратов. Часто в таких средах используются металлы и их сплавы. Исследование поведения различных металлов в атомарном кислороде ранее проводилось как в условиях космических полетов, так и на экспериментальных установках. В результате этих исследований было показано, что для большинства металлов присутствие атомарного кислорода в значительной степени увеличивает скорость окисления по сравнению с молекулярным кислородом, вследствие чего ухудшаются физические свойства и уменьшается срок службы конструкционных материалов.

Серебро и медь в силу своей высокой электропроводности и отражающей способности представляют интерес как материалы космического назначения. Лабораторные исследования кинетики окисления серебра проводились в гипертермальных и тепловых потоках атомарного кислорода. Под действием гипертермальных потоков атомарного кислорода в температурном интервале 0–85 °С на поверхности серебра происходит образование оксида Ag_2O_2. Окисление на начальном этапе подчиняется линейной кинетической зависимости, которая при достижении толщины слоя оксида 25 нм переходит в параболическую [1]. В процессе окисления происходит растрескивание и отслаивание окалины, что облегчает диффузию атомов кислорода к поверхности серебра. В результате этого окисление происходит по двум параллельным механизмам: диффузия кислорода через слой окалины и проникновение через поры и микротрещины, которые образуются в результате растрескивания оксида. При температурах выше 100 °С образуется Ag_2O, что связано с его более высокой термодинамической

10. Зак. 2459.

устойчивостью при данных условиях [2]. В результате окисления серебра тепловыми потоками атомарного кислорода происходит образование Ag_2O, и процесс подчиняется параболической кинетической зависимости [3]. Окисление происходит до температуры 315 °C, при более высоких температурах образования оксидов на поверхности серебра не происходит [4].

Взаимодействие меди с атомарным кислородом было исследовано в ходе экспериментов по изучению устойчивости материалов в среде низких околоземных орбит, проводимых NASA на борту космических летательных аппаратов. В результате экспозиции меди на поверхности образовывался оксид Cu_2O [5]. Исследования окисления меди в потоках атомарного кислорода $1{,}4\times10^{17}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$ при температурах 140–200 °C показали, что кинетика реакции подчиняется параболической зависимости, что свидетельствует о диффузионном лимитировании процесса окисления. Окисление меди атомарным кислородом происходит с гораздо более высокой скоростью, чем молекулярным.

При изучении окисления никеля и железа атомарным кислородом в температурном интервале 1400–1600 K не было обнаружено увеличения скорости окисления по сравнению с молекулярным кислородом [6].

В представленной работе исследована кинетика окисления никеля, железа, меди и серебра молекулярным кислородом и тепловыми потоками атомарного кислорода в широком температурном интервале.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились с использованием высоковакуумной системы (рис. 1), описанной более подробно в работе [7]. Образец помещался в вакуумную камеру,

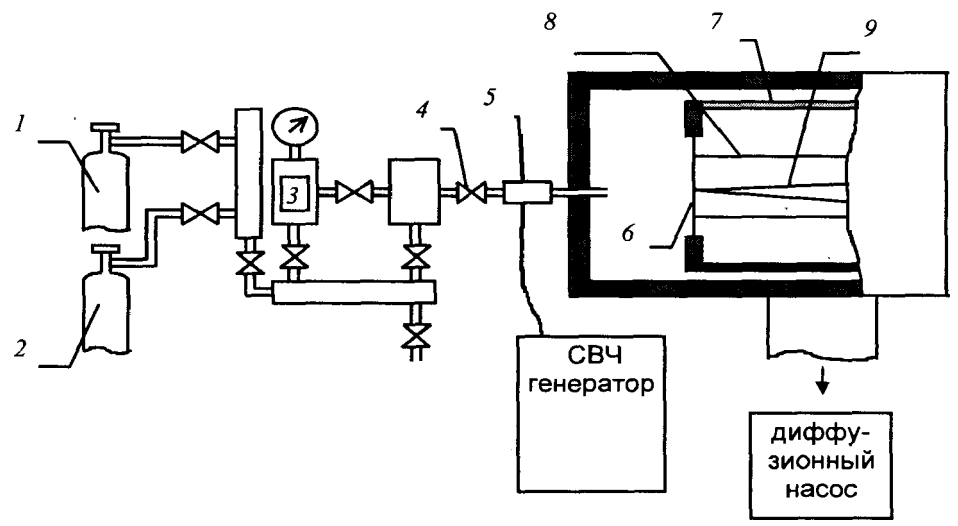


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1, 2* – баллоны с кислородом и азотом; *3* – емкость для газовой смеси; *4* – натекатель; *5* – микроволновая камера; *6* – ленточный образец; *7* – токоподвод; *8* – потенциальный контакт; *9* – термопара

откачиваемую диффузионным насосом. Поток газа, вводимый в камеру, регулировался с помощью игольчатого клапана. Атомарный кислород генерировался при пропускании газовой смеси (азот-кислород) через зону микроволнового разряда частотой 2450 МГц и мощностью 20–60 Вт. Изменение состава газовой смеси позволяло изменять степень диссоциации молекулярного кислорода в пределах 5–50 %. Поток атомарного кислорода измерялся с помощью метода хемилюминисцентного титрования диоксидом азота [7].

Для исследования кинетики окисления серебра атомарным кислородом использовалось измерение зависимости электросопротивления образца от времени окисления. Образец нагревался резистивно, температура контролировалась с помощью приваренной к центру образца хромель-алюмелевой термопары. Сопротивление измерялось как отношение падения напряжения на центральной части образца к силе тока, проходящего через образец. Поскольку точное соблюдение расстояний между потенциальными контактами невозможно, то измерялось не абсолютное, а относительное сопротивление R/R_0. В качестве образцов использовались металлические ленты или проволока (в случае серебра). Образующиеся на поверхности металлов оксиды обладают более высоким сопротивлением, чем металлическая часть образца.

Состав образовавшейся в процессе окисления окалины анализировался с помощью *рентгенофазового метода*.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. ОКИСЛЕНИЕ НИКЕЛЯ АТОМАРНЫМ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Окисление никеля атомарным и молекулярным кислородом исследовалось в температурном интервале 773–1373 К. Во всем температурном интервале в результате окисления в молекулярном и атомарном кислороде, как показали рентгенографические исследования, на поверхности никеля образуется NiO.

Окисление никеля атомарным кислородом проводилось в потоках плотностью 10^{16}–$6\cdot10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$. Во всем температурном интервале окисление подчиняется параболической кинетической зависимости (1), которая свидетельствует о диффузионном лимитировании процесса окисления:

$$h = \sqrt{k_p \cdot t}\ , \qquad (1)$$

где h – толщина оксида, образовавшегося на поверхности образца; k_p – параболическая константа скорости; t – продолжительность процесса окисления.

Кинетические кривые окисления никеля атомарным кислородом в температурном интервале 873–1373 К представлены на рис. 2. Из представленных данных видно, что при повышении температуры происходит увеличение скорости окисления. Из зависимости скорости окисления никеля от температуры была рассчитана энергия активации данного процесса, величина которой составила 76 кДж·моль$^{-1}$.

Для более детального выяснения механизма окисления никеля были проведены эксперименты при различных плотностях потоков атомарного кислорода. Во всем интервале значений плотностей этих потоков (10^{16}–$6\cdot10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$) окисление

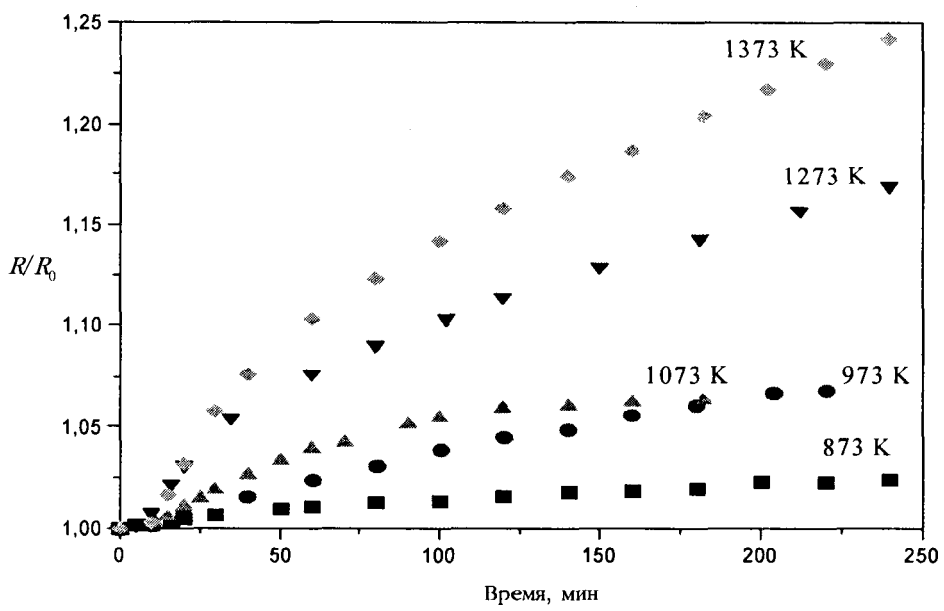


Рис. 2. Кинетические кривые окисления никеля в потоке атомарного кислорода плотностью $2{,}7 \cdot 10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$ при различных температурах

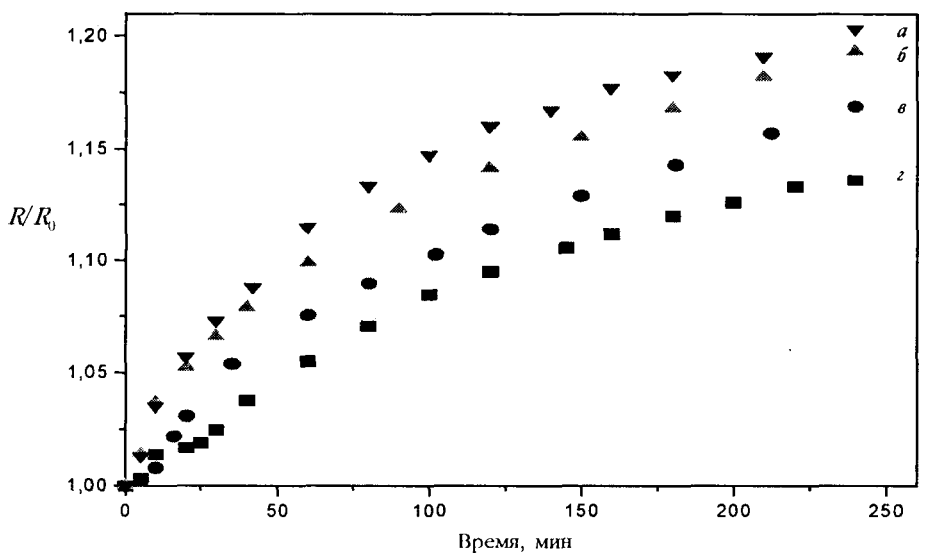


Рис. 3. Кинетические кривые окисления никеля при 1273 K в потоках атомарного кислорода различной плотности Z: *а* – $Z = 6 \cdot 10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$, *б* – $Z = 4{,}8 \cdot 10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$, *в* – $Z = 2{,}7 \cdot 10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$, *г* – $Z = 1 \cdot 10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$

никеля подчиняется параболической кинетической зависимости (рис. 3). Из представленной зависимости было найдено, что скорость окисления никеля пропорци-

ональна $Z_a^{0,72}$, где Z_a – плотность потока атомарного кислорода, падающего на образец.

С целью проведения сравнительного анализа взаимодействия никеля с атомарным и молекулярным кислородом были проведены исследования окисления никеля молекулярным кислородом. В температурном интервале 873–1373 К при плотностях потоков молекулярного кислорода, близких к плотностям потоков атомарного кислорода в аналогичных условиях, окисления никеля с заметной скоростью не наблюдалось. Поэтому были проведены эксперименты в статических условиях при давлениях молекулярного кислорода $1{,}3\cdot10^{-4}$–1 атм.

При данных условиях скорость окисления никеля молекулярным кислородом, как и в случае атомарного кислорода, подчиняется параболической кинетической зависимости. При давлении молекулярного кислорода 0,1 атм. окисление никеля исследовалось в температурном интервале 1173–1373 К. Энергия активации данного процесса составила 182 кДж·моль$^{-1}$, что хорошо совпадает со значениями, установленными ранее [8, 10]. Зависимость параболической константы окисления никеля от давления молекулярного кислорода представлена на рис. 4. Параболическая константа скорости окисления никеля пропорциональна $P_{O_2}^{0,35}$.

Для интерпретации полученных результатов по кинетике окисления никеля атомарным и молекулярным кислородом была предложена теоретическая модель данных процессов, учитывающая предположение, что процесс окисления лимитируется диффузией.

В процессе окисления хемосорбированный на поверхности NiO кислород находится в термодинамическом равновесии с атомарным или молекулярным кислородом в газовой фазе, и, следовательно, химический потенциал хемосорбированного кислорода равен химическому потенциалу кислорода в газовой фазе. Химический потенциал атомарного кислорода намного выше химического потенциала молекулярного кислорода. Поэтому и скорость окисления никеля в случае

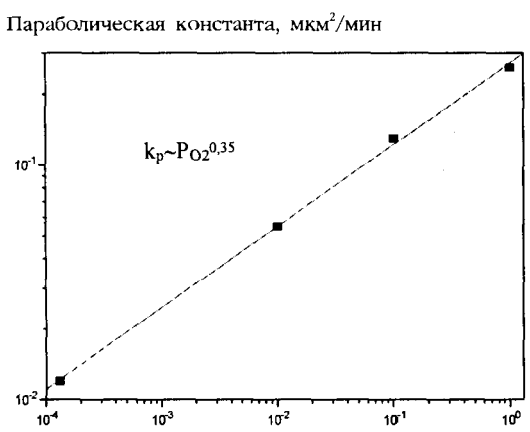


Рис. 4. Зависимость параболической константы скорости окисления никеля при 1273 К от давления молекулярного кислорода

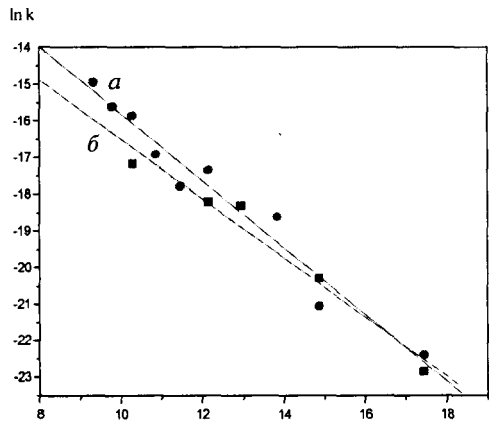


Рис. 5. Температурная зависимость параболических констант скоростей окисления железа атомарным и молекулярным кислородом

атомарного кислорода гораздо выше, чем в случае молекулярного. Химические потенциалы молекулярного и атомарного кислорода будут равны при определенном «эффективном давлении $P^*_{O_2}$» молекулярного кислорода:

$$P^*_{O_2} = P_O \exp(\Delta G_d^0(T)/RT), \quad (2)$$

где $P^*_{O_2}$ – эффективное давление молекулярного кислорода, P_O – давление атомарного кислорода, $\Delta G_d^0(T)$ – стандартная энергия Гиббса диссоциации молекулярного кислорода.

Параболическая константа скорости окисления металла зависит от температуры и от давления молекулярного кислорода следующим образом:

$$k_p = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \cdot P^n_{O_2}, \quad (3)$$

где E_m – энергия активации окисления металла в молекулярном кислороде. Для никеля $n = 0{,}35$ и $E_m = 182$ кДж·моль$^{-1}$.

Для константы скорости окисления никеля атомарным кислородом с учетом уравнения (3) получим:

$$k_p = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \cdot \left(P^*_{O_2}\right)^{0,35}. \quad (4)$$

Подставляя уравнение (2) в (4), найдем зависимость константы скорости окисления никеля атомарным кислородом от температуры и давления атомарного кислорода:

$$k_p = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{0,35 \cdot \Delta G_d^0 - E_m}{RT}\right) \cdot P_O^{0,7}. \quad (5)$$

Рассчитанная зависимость параболической константы скорости окисления никеля атомарным кислородом от давления ($k_p \propto P_O^{0,7}$) хорошо совпадает с полученной экспериментально ($k_p \propto P_O^{0,72}$). Энергия активации данного процесса при температуре 1100 К, рассчитанная по уравнению

$$E_a = E_m - 0{,}35\,\Delta G_d^0, \quad (6)$$

составила 55 кДж·моль$^{-1}$, что несколько ниже экспериментального значения 76 кДж·моль$^{-1}$. Это может быть связано с тем, что необходимо учитывать рекомбинацию атомов кислорода на поверхности оксида никеля, которая приводит к уменьшению «эффективного давления» кислорода по сравнению с рассчитанным по формуле (2), и, следовательно, к уменьшению скорости окисления.

Удовлетворительные совпадения результатов, полученных по представленной модели, с экспериментальными результатами свидетельствуют о ее применимости к данной системе.

2.2. ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА АТОМАРНЫМ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Окисление железа потоками атомарного и молекулярного кислорода различной плотности исследовано в температурном интервале 573–1273 К. В разных

температурных интервалах исследования проводились на образцах железа с различной концентрацией углерода.

Изучение кинетики окисления железа потоками атомарного ($4{,}8\times10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$) и молекулярного кислорода ($8{,}4\times10^{16}$ моль·см$^{-2}$·с$^{-1}$) в температурном интервале 573–823 К проводилось на образцах с содержанием углерода порядка 0,001 ат. %. В результате окисления при данных условиях на поверхности железа образуется окалина, состоящая по данным рентгенофазового анализа из Fe_3O_4 и Fe_2O_3.

Кинетика окисления железа в температурном интервале 573–823 К подчиняется параболической зависимости как в случае молекулярного, так и в случае атомарного кислорода. Это свидетельствует о том, что стадией, лимитирующей процесс окисления железа, является диффузия катионов двух- и трехвалентного железа через слой Fe_3O_4 [9]. Были рассчитаны параболические константы скорости реакций окисления железа атомарным и молекулярным кислородом. На основании зависимости параболических констант скоростей окисления железа от температуры (рис. 5) определены энергии активации процессов окисления железа атомарным и молекулярным кислородом, величины которых составили соответственно 76±6 кДж·моль$^{-1}$ и 67±7 кДж·моль$^{-1}$.

Значения скоростей окисления железа и энергий активации данного процесса практически не изменяются при переходе от молекулярного к атомарному кислороду. Следовательно, в данной температурной области диссоциация кислорода не приводит к существенным изменениям кинетики окисления железа.

Исследование окисления железа в температурном интервале 873–1273 К и различных потоках атомарного и молекулярного кислорода проводилось на образцах железа, содержащих 0,014 ат. % углерода. Скорость окисления железа при температурах 873–923 К в атомарном кислороде описывается параболическим кинетическим законом, как и при более низких температурах.

При температурах выше 973 К процесс окисления на начальной стадии сопровождается обезуглероживанием железа, что приводит к уменьшению сопротивления образца. В результате этого на кинетической кривой появляется минимум, т. к. электросопротивление образца уменьшается при уменьшении концентрации растворенного в нем углерода. Кинетические кривые окисления железа атомарным и молекулярным кислородом с характерным для выгорания углерода минимумом приведены на рис. 6.

При температурах 973–1073 К в атомарном и молекулярном кислороде после окончания выгорания углерода на поверхности железа образуется сплошной оксидный слой, состоящий, как показывают результаты рентгеноструктурного анализа, из FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3, который обусловливает диффузионное лимитирование и соответственно параболическую зависимость скорости окисления железа от времени на второй стадии окисления.

Окисление железа в температурном интервале 1073–1173 К после окончания выгорания углерода в атомарном и молекулярном кислороде протекает по линейному кинетическому закону, что согласуется с литературными данными [9]. На поверхности железа в результате окисления в данном температурном интервале в атомарном и молекулярном кислороде происходит образование только FeO, который является нестехиометрическим соединением, и поэтому для него характе-

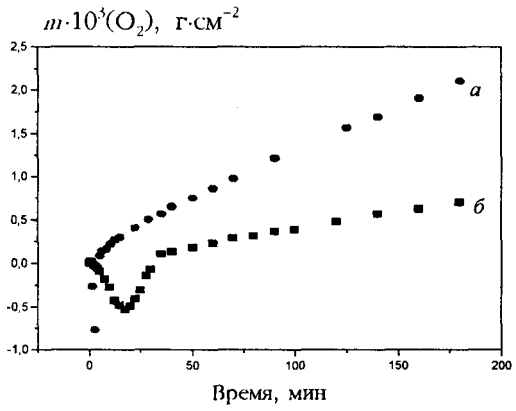


Рис. 6. Кинетические кривые окисления железа потоками атомарного (*а*) и молекулярного (*б*) кислорода при температуре 1123 К

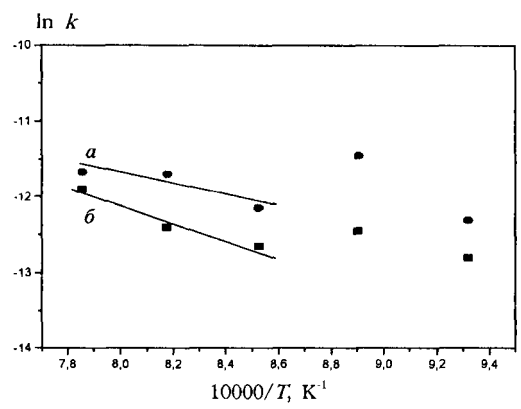


Рис. 7. Зависимость линейных констант скоростей окисления железа атомарным (*а*) и молекулярным (*б*) кислородом от температуры

рен высокий коэффициент диффузии ионов железа. Можно полагать, что эта диффузия не является лимитирующей стадией процесса окисления, а процесс лимитируется скоростью реакции на одной из границ раздела фаз металл–оксид или оксид–кислород. Скорость окисления железа атомарным кислородом при температурах, превышающих 1073 К, выше, чем молекулярным. Выгорание углерода в атомарном кислороде происходит за более короткий промежуток времени, чем в случае молекулярного кислорода (рис. 6). Увеличение скоростей окисления железа и выгорания углерода обусловлено более высоким химическим потенциалом атомарного кислорода по сравнению с молекулярным.

При температуре близкой к 1173 К происходит фазовый переход α-Fe – γ-Fe. Коэффициент диффузии углерода в γ-Fe значительно меньший, чем в α-Fe [10]. Поэтому выгорание углерода при температурах выше 1173 К происходит не по всей глубине образца, а только в поверхностных слоях, что не вносит существенных изменений в сопротивление образца и на кинетических кривых не наблюдается минимума.

Из температурной зависимости линейных констант скоростей окисления железа в молекулярном и атомарном кислороде в температурном интервале 1073–1273 К (рис. 7) следует, что в районе фазового перехода происходит скачкообразное изменение константы скорости реакции, что согласуется с литературными данными [9]. Энергии активации для процессов окисления железа потоками атомарного и молекулярного кислорода составили соответственно 37±7 кДж·моль$^{-1}$ и 33±4 кДж·моль$^{-1}$.

Были проведены исследования кинетики окисления железа при температуре 1123 К и различных плотностях потоков молекулярного и атомарного кислорода. Из полученных данных следует, что скорость окисления является линейной функцией плотности потока молекулярного кислорода и пропорциональна корню квадратному из плотности потока атомарного кислорода.

2.3. ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ АТОМАРНЫМ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Окисление меди молекулярным кислородом исследовалось в температурном интервале 723–1073 К при давлениях кислорода от 0,2 до $2{,}13\times10^4$ Па. Скорость реакции при данных условиях подчиняется параболической кинетической зависимости, которая свидетельствует о диффузионном лимитировании процесса. Рентгенографические исследования окисленных образцов показали, что при температурах выше 873 К окалина состоит из смеси Cu_2O и 7–10 % CuO, что подтверждается гравиметрическими измерениями. При более низких температурах содержание CuO достигает 25 %. Температурная зависимость параболической константы скорости окисления для двух различных давлений молекулярного кислорода представлена на рис. 8.

Как видно, на данной зависимости наблюдаются два температурных интервала с различными энергиями активации. Резкое изменение энергии активации в районе температуры 873 К хорошо согласуется с полученными ранее результатами [10]. Можно предполагать, что при температурах ниже 873 К скорость окисления лимитируется диффузией через слой CuO, а при более высоких температурах через слой Cu_2O. Уменьшение энергии активации при увеличении давления кислорода вероятнее всего связано с тем, что при давлениях порядка 2×10^4 Па скорость окисления меди очень велика, в результате чего при росте окалины появляются трещины и имеет место отслаивание оксида. При этом увеличивается скорость окисления и уменьшается эффективная энергия активации. Процесс растрескивания может быть обусловлен тем, что при окислении меди на воздухе существенную часть образующейся окалины составляет CuO, имеющий моноклинную кристаллическую решетку, в отличие от кубической для Cu_2O. Это вызывает возникновение механических напряжений на границе раздела фаз Cu_2O–CuO, что в свою очередь приводит к возникновению трещин в слое окалины.

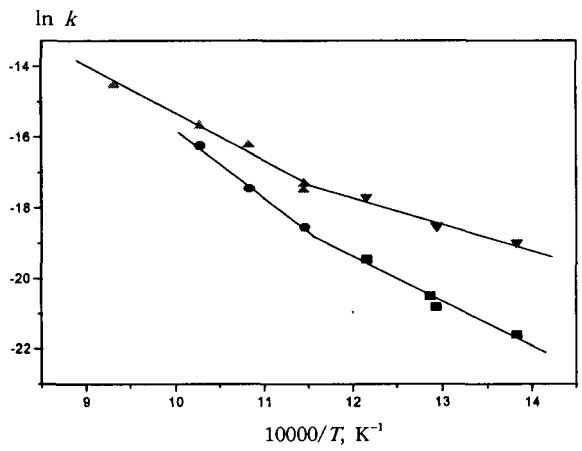


Рис. 8. Температурная зависимость константы скорости окисления меди при давлениях молекулярного кислорода $2{,}13\times10^3$ Па и $2{,}13\times10^4$ Па

В результате серии экспериментов, проведенных при температуре 973 К и различных давлениях молекулярного кислорода, было установлено, что зависимость константы скорости окисления меди от давления имеет вид: $k_p \propto P_{O_2}^{1/5}$.

Окисление меди потоками молекулярного кислорода $2{,}7\times10^{16}$ *мол·см*$^{-2}\cdot$*с*$^{-1}$ (давление молекулярного кислорода 10^{-2} Па) в

Вероятности реакции молекулярного и атомарного кислорода с медью (в расчете на 20 мин)

Температура, К	$S_{ат}$	$S_{мол}$
673	0,12	$7,64\times10^{-8}$
723	0,15	$1,06\times10^{-7}$
773	0,26	$1,44\times10^{-7}$
823	0,28	$1,76\times10^{-7}$
873	—	$2,85\times10^{-7}$
923	0,38	$3,52\times10^{-7}$
973	0,36	$4,85\times10^{-7}$

температурном интервале 723–1073 К с заметной скоростью не происходит. Рентгенографические исследования образцов, окисленных при данных условиях, не обнаружили присутствия оксидов на поверхности меди.

Для определения влияния диссоциации кислорода на кинетику окисления меди были проведены исследования взаимодействия данного металла с потоками атомарного кислорода плотностью $2,7\times10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$ в температурном интервале 473–1073 К.

В отличие от молекулярного кислорода атомарный кислород даже при низких давлениях активно окисляет медь. Вероятности реакции с медью (отношение количества падающих на поверхность к количеству прореагировавших с металлом атомов кислорода) для атомарного $S_{ат}$ и молекулярного $S_{мол}$ кислорода отличаются приблизительно на шесть порядков величины (см. таблицу). В результате окисления на поверхности образуется окалина, состоящая только из Cu_2O.

По литературным данным [11], при температуре 773 К и давлении атомарного кислорода 10^{-5} Па вероятность реакции равна 0,5, что удовлетворительно согласуется с результатами нашей работы.

В температурном интервале 473–773 К, как и в случае молекулярного кислорода, кинетика окисления меди атомарным кислородом подчиняется параболическому закону, что согласуется с полученными ранее данными [5, 12]. Более сложная кинетическая зависимость наблюдается в температурном интервале 873–1073 К (рис. 9). На начальной стадии, которая продолжается в течение 20–80 мин, окисление происходит по линейному кинетическому закону. При дальнейшем окислении линейная кинетическая зависимость переходит в параболическую. Такая зависимость может быть обусловлена тем, что на начальной стадии процесса происходит образование пористого слоя, не создающего диффузионного барьера, и скорость окисления лимитируется реакцией на границе раздела металл–газ. Далее на поверхности образуется толстый слой окалины, который начинает создавать диффузионные ограничения, и кинетический закон для скорости окисления приобретает параболический характер. Продолжительность линейного участка возрастает с увеличением температуры, при этом наблюдается уменьшение скорости реакции на данной стадии.

На основании температурной зависимости параболической константы скорости окисления меди атомарным кислородом были рассчитаны энергии активации данного процесса во всем температурном интервале (рис. 10). В высокотемпературной области эффективная энергия активации равна $E_a = 16\pm5$ кДж·моль$^{-1}$, что

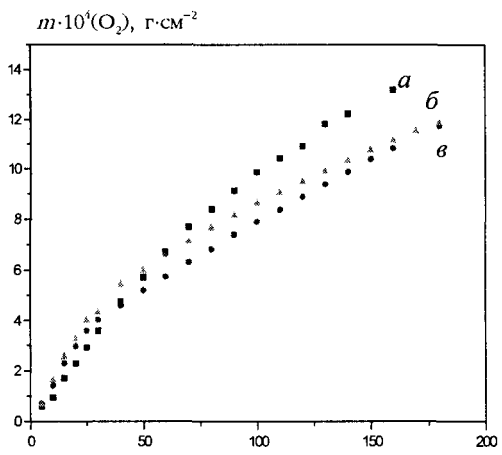


Рис. 9. Кинетические кривые окисления меди потоками атомарного кислорода в температурном интервале 873–1073 К: *а* – T = 1073 К, *б* – T = 873 К, *в* – T = 973 К

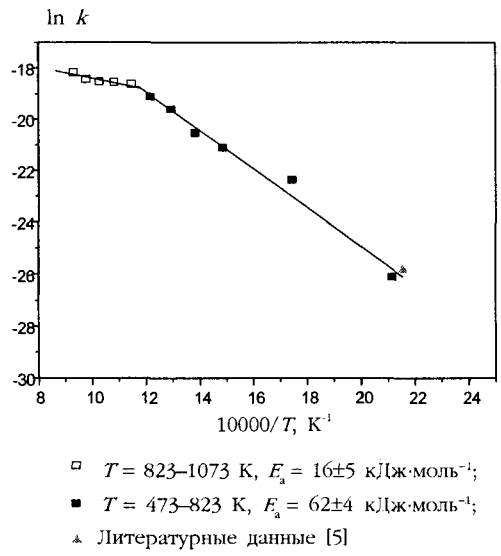


Рис. 10. Температурная зависимость константы скорости окисления меди потоками атомарного кислорода

значительно ниже энергии активации окисления меди молекулярным кислородом – E_a = 165±9 кДж·моль$^{-1}$. В температурном интервале 473–823 К найденная энергия активации составила E_a = 62±4 кДж·моль$^{-1}$, в молекулярном кислороде при T = = 723–873 К E_a = 107±15 кДж·моль$^{-1}$. Данное различие при низких температурах может быть связано с тем, что при окислении атомарным кислородом уменьшается одна из составляющих суммарной энергии активации – энергия, необходимая для диссоциации молекул кислорода.

Для более детального выяснения механизма окисления меди атомарным кислородом был проведен термодинамический анализ теоретически возможных процессов в системе медь–кислород. В системе медь–кислород возможны как реакции окисления меди и Cu_2O атомарным и молекулярным кислородом (R1, R2, R3, R7, R8, R9), так и процессы «рекомбинационного восстановления» (R4, R5, R6) оксидов (рис. 11).

$$2Cu + O \rightarrow Cu_2O, \quad (R1)$$
$$Cu + O \rightarrow 2CuO, \quad (R2)$$
$$Cu_2O + O \rightarrow 2CuO, \quad (R3)$$
$$Cu_2O + O \rightarrow Cu + O_2, \quad (R4)$$
$$CuO + O \rightarrow Cu + O_2, \quad (R5)$$
$$2CuO + O \rightarrow Cu_2O + O_2, \quad (R6)$$
$$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O, \quad (R7)$$
$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO, \quad (R8)$$
$$2Cu_2O + O_2 \rightarrow 4CuO. \quad (R9)$$

При увеличении температуры термодинамическая возможность реакций окисления уменьшается, а реакций рекомбинационного восстановления увеличивается. Приведенные термодинамические данные позволяют объяснить некоторые факты,

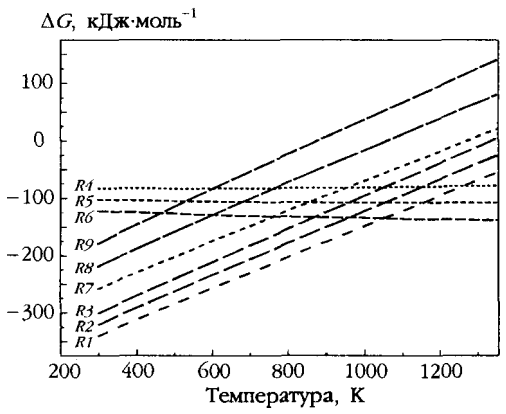


Рис. 11. Зависимость энергии Гиббса реакций в системе медь–кислород от температуры

наблюдаемые при окислении меди атомарным кислородом. Термодинамически более выгодной является реакция образования Cu_2O при окислении меди, чем образование CuO. При этом в присутствии атомарного кислорода становится термодинамически возможной реакция рекомбинационного восстановления CuO до Cu_2O. И уже при температуре порядка 900 K энергия Гиббса процесса рекомбинационного восстановления сравнивается в энергией Гиббса процесса окисления меди до CuO. Поэтому при окислении меди в атомарном кислороде происходит образование только Cu_2O.

При температурах ниже 823 K термодинамически более выгодными являются реакции окисления меди атомарным и молекулярным кислородом до Cu_2O, чем реакции «рекомбинационного восстановления» Cu_2O атомарным кислородом до меди. Поэтому происходит окисление меди до Cu_2O по параболическому закону. При температурах выше 823 K термодинамическая возможность процессов рекомбинационного восстановления и окисления сопоставимы, и поэтому на поверхности образца происходят два конкурирующих процесса. На первой стадии в результате окисления образуются зародыши фазы Cu_2O, но конкурирующий процесс рекомбинационного восстановления приводит к восстановлению Cu_2O до меди. В результате длительное время (20–60 мин) на поверхности меди не образуется сплошная пленка Cu_2O, которая создает диффузионный барьер, и происходит окисление меди по линейному закону. При более длительном окислении Cu_2O полностью покрывает поверхность меди и дальнейшее окисление происходит по параболическому закону в результате диффузии ионов меди через слой Cu_2O. При дальнейшем увеличении температуры термодинамическая возможность процесса окисления еще уменьшается, а процесса рекомбинационного восстановления увеличивается. Поэтому происходит уменьшение скорости окисления меди при увеличении температуры на начальном участке, а также увеличивается продолжительность линейного участка. При температурах выше 1173 K термодинамическая возможность процесса рекомбинационного восстановления превышает термодинамическую возможность процесса окисления меди.

Из полученных результатов следует, что диссоциация кислорода вызывает значительное увеличение скорости окисления меди, но при температурах выше 900 K возникает необходимость учета возможности протекания реакций «рекомбинационного восстановления» оксидов меди атомарным кислородом, которые могут существенно влиять на кинетику окисления.

2.4. ОКИСЛЕНИЕ СЕРЕБРА АТОМАРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Окисление серебра потоками атомарного кислорода плотностью $1{,}8\times10^{15}$–$2{,}7\times10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$ исследовалось в температурном интервале 423–673 К. Рентгенографический анализ окисленных образцов показал, что в ходе окисления в указанном температурном интервале на поверхности серебра образуется оксид Ag_2O. Скорость окисления серебра в температурном интервале 423–623 К и плотности потока атомарного кислорода $2{,}7\times10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$ подчиняется параболической кинетической зависимости (1), которая свидетельствует о диффузионном лимитировании процесса окисления (рис. 12).

Параболическая кинетическая зависимость окисления серебра атомарным кислородом ранее наблюдалась в работе [2] при температурах 293–373 К. При увеличении температуры до 648 К происходит изменение параболического кинетического закона до линейного, которое свидетельствует об изменении механизма окисления. Линейный кинетический закон, возможно, обусловлен тем, что лимитирующей стадией процесса окисления является реакция на границе раздела твердое тело–газ.

Изменение кинетической зависимости происходит также при уменьшении плотности потока атомарного кислорода, падающего на образец. При плотности потоков $2{,}1\times10^{16}$–$2{,}7\times10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$ и температуре 523 К на протяжении всего процесса окисления наблюдается параболическая кинетическая зависимость. При уменьшении плотности потока атомарного кислорода до $8{,}6\times10^{15}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$ на кинетической кривой в начальный момент появляется участок с меньшей скоростью окисления серебра. Низкая скорость окисления в начальный момент может быть также связана с высоким коэффициентом рекомбинации атомарного кислорода на поверхности металлического серебра [13]. Когда поверхность серебра покрывается слоем оксида, скорость окисления увеличивается, т. к. коэффициент рекомбинации атомарного кислорода на оксиде значительно меньше, чем на поверхности металлического серебра. Низкая скорость окисления серебра атомарным кислородом в начальный момент времени была отмечена ранее [1] и объяснялась тем, что в начальный момент времени значительная часть атомарного кислорода расходуется на окисление примесей, которые находятся на поверхности серебра. При увеличении времени окисления кинетическая зависимость приобретает параболический характер. Уменьшение плотности потока атомарного кислорода приводит к уменьшению скорости окисления серебра. Зависимость параболических констант скорости окисления от плотности потока имеет линейный характер.

При повышении температуры в интервале 423–573 К наблюдается увеличение скорости окисления серебра. При дальнейшем увеличении температуры происходит уменьшение скорости окисления, а при температуре 648 К наряду с уменьшением скорости изменяется кинетический закон данного процесса с параболического на линейный.

На аррениусовской зависимости для скорости окисления серебра в районе 573 К наблюдается излом, в интервале температур 423–523 К зависимость является линейной. Энергия активации при температурах 423–523 К, рассчитанная из наклона аррениусовской кривой, составляет 33 кДж·моль$^{-1}$ (рис. 13). При дальней-

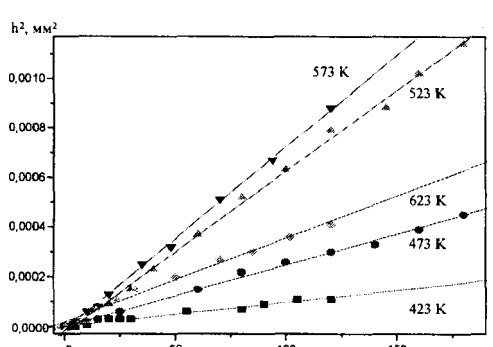


Рис. 12. Зависимость квадрата толщины оксида от времени окисления серебра потоком атомарного кислорода $2{,}7\times10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$ при различных температурах

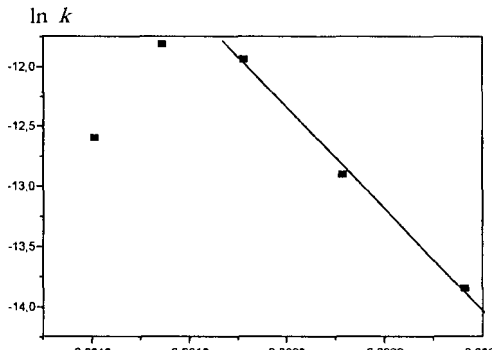


Рис. 13. Температурная зависимость параболической константы окисления серебра потоками атомарного кислорода

шем увеличении температуры наклон данной кривой уменьшается и при температурах выше 573 K имеет отрицательный наклон. Аналогичная зависимость наблюдалась в случае окисления меди атомарным кислородом. При дальнейшем увеличении температуры до 673 K процесс окисления серебра прекращается, а окисленный ранее образец восстанавливается до металлического серебра, о чем свидетельствует уменьшение сопротивления окисленного образца при обработке его потоками атомарного кислорода при 673 K. Рентгенофазовый анализ данного образца показал отсутствие каких-либо оксидов на поверхности серебра.

Нелинейная аррениусовская зависимость для окисления серебра потоками атомарного кислорода в температурном интервале 423–673 K, вероятно, обусловлена тем, что в системе серебро–кислород может протекать не только реакция окисления (7), но и противоположные ей реакции диссоциации оксида серебра (8) и «рекомбинационного восстановления» (9), существование которой выше обсуждалось для системы медь–кислород.

$$2Ag + O \rightarrow Ag_2O, \quad (7)$$

$$Ag_2O \rightarrow 2Ag + {}^1/_2O_2, \quad (8)$$

$$Ag_2O + O \rightarrow 2Ag + O_2. \quad (9)$$

Первая реакция представляет собой окисление металлического серебра атомарным кислородом, а две других – противоположные ей реакции восстановления оксида серебра. Для подтверждения термодинамической возможности протекания данных процессов был произведен расчет энергий Гиббса соответствующих реакций.

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S - RT \ln p_O - \text{окисление серебра}, \quad (10)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S + RT \ln p_{O_2} - \text{диссоциация оксида}, \quad (11)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S - RT \ln \frac{p_O}{p_{O_2}} - \text{рекомбинационное восстановление}. \quad (12)$$

Результаты расчета приведены на рис. 14.

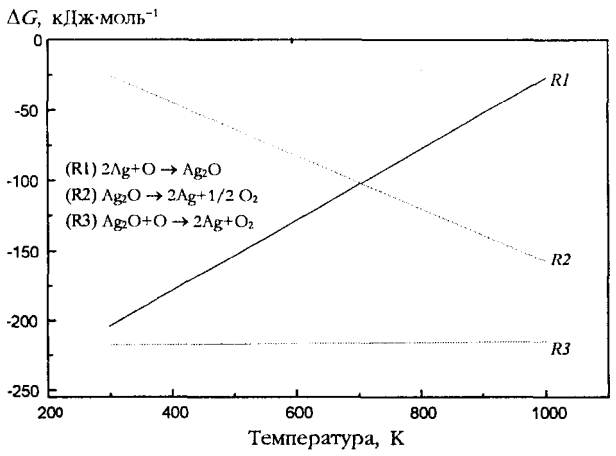


Рис. 14. Температурная зависимость энергии Гиббса реакций окисления серебра атомарным кислородом (*R1*), диссоциации оксида (*R2*) и «рекомбинационного восстановления» (*R3*)

Из приведенных данных следует, что во всем исследуемом интервале температур термодинамически возможными являются все три реакции. Проведенный расчет показывает, что при плотности потока атомарного кислорода $2{,}7\times10^{16}$ атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$ образование оксида серебра Ag_2O термодинамически возможно до температуры порядка 1100 K, но, как показали экспериментальные данные, уже при 673 K серебро не окисляется атомарным кислородом и даже происходит восстановление образовавшегося при более низких температурах оксида. Это может быть связано с тем, что при более низких температурах с большей скоростью протекает реакция окисления, а при увеличении температуры термодинамическая вероятность данного процесса уменьшается, что приводит к уменьшению скорости окисления. Энергия Гиббса реакции диссоциации оксида при увеличении температуры становится более отрицательной, и термодинамическая возможность данного процесса увеличивается с повышением температуры. При температуре порядка 700 K термодинамические вероятности процессов окисления и диссоциации оксида становятся равными, а при более высоких температурах предпочтительной становится реакция диссоциации. Поэтому при температуре, близкой к 700 K, окисление серебра прекращается. С реакцией диссоциации оксида связано и уменьшение скорости окисления серебра атомарным кислородом в температурном интервале 573–673 K, а также изменение кинетической зависимости с параболической до линейной при температуре 648 K. В работе [4] было обнаружено, что серебро окисляется атомарным кислородом до температуры 588 K. Меньшее по сравнению с полученным нами значение температуры, при которой прекращается окисление серебра, возможно, связано с более низким давлением атомарного кислорода, что в свою очередь изменяет энергию Гиббса реакций окисления, диссоциации оксида и «рекомбинационного восстановления» в соответствии с уравнениями (10), (11) и (12).

Как показали термодинамические расчеты, наряду с реакциями окисления серебра атомарным кислородом и диссоциации оксида серебра возможен и процесс «рекомбинационного восстановления» (9), энергия Гиббса которого практически не зависит от температуры и является отрицательной во всем исследуемом интервале температур. Реакция «рекомбинационного восстановления» может также вносить свой вклад в уменьшение скорости окисления серебра атомарным кислородом и влиять на кинетическую зависимость процесса окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость окисления таких металлов, как никель, железо, медь и серебро в атомарном кислороде значительно выше, чем в молекулярном. Для никеля и меди при окислении атомарным кислородом наблюдаются более низкие энергии активации, чем в случае молекулярного кислорода, что обусловлено тем, что при взаимодействии с атомарным кислородом в эффективной энергии активации отсутствует составляющая, связанная с диссоциацией молекул кислорода на поверхности металла. Для железа в атомарном кислороде наблюдается увеличение скорости выгорания растворенного в нем углерода по сравнению с молекулярным кислородом, а энергии активации окисления железа атомарным и молекулярным кислородом приблизительно равны. Исследование окисления меди и серебра атомарным кислородом показало, что при рассмотрении данных процессов необходимо учитывать возможность протекания реакций «рекомбинационного восстановления», которые в значительной степени способны влиять на кинетику окисления данных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Oakes D. B., Krech R. H.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 77(5). P. 2166.
2. *De Roij A.* // European Space Agency Journal. 1989. V. 13. P. 363.
3. *Bhan M. K., Nag P. K., Miller J. P. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. V. 12, № 3. P. 699.
4. *Dickens P. G., Heckingbottom R., Linett J. W.* // Trans. Farad. Soc. 1969. V. 65. P. 2235.
5. *Gibson B. J., Williams J. R., Fromholdet J. A. T. et al.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 2318.
6. *Болобов В. И., Макаров К. М.* // Защита металлов. 1992. Т. 28. С. 1007.
7. *Gusakov A. G., Raspopov S. A., Vecher A. A. et al.* // J. Alloys Comp. 1993. V. 202. P. 67.
8. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М., 1955.
9. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., 1963. Т. 2.
10. *Фром Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах. М., 1980.
11. *Uy P. S., Bardolle J., Bujor M.* // J. Chim. Phys. 1982. V. 79, № 10. P. 741.
12. *Clampit R., Hanley P.* // Superconduct. Sci. Technol. 1988. V. 1, № 1. P. 5.
13. *Myerson A. L.* // Journ. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 1228.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 539.21 : 548.57

А. В. ЮХНЕВИЧ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В секторе физико-химии поверхности (СФХП) НИИ ФХП БГУ основным объектом исследования является монокристаллический кремний. Преимущественно изучаются особенности структуры объема и поверхности совершенных кристаллов кремния – локальные отличия (дефекты) атомной структуры реальных кристаллов от структуры объема и поверхности идеальной кристаллической решетки типа алмаза. Актуальность этих исследований определяется прежде всего тем, что монокристаллический кремний является основным материалом современной электроники и, очевидно, останется таковым в обозримом будущем. Он также считается одним из наиболее перспективных базовых материалов для миниатюрных приборов механики, оптики, химической аналитики следующих поколений. Это особое место кристаллов кремния среди других полупроводников обусловлено удачным сочетанием физических и химических свойств данного материала (см., например, [1]). Техническая значимость вызвала проведение широкомасштабных всесторонних исследований свойств монокристаллов кремния. Результаты этих исследований определили как известные достижения микроэлектроники, так и то обстоятельство, что монокристаллы кремния являются в настоящее время самыми изученными во всех отношениях, а лучшие из них – самыми совершенными из всех искусственных и природных монокристаллов.

Свойства кристаллов и изделий из них решающим образом зависят от физико-химических свойств и распределения в объеме различных дефектов кристаллической структуры. По существу, в большинстве случаев придание кристаллам полезных свойств сводится к управлению их дефектных составом. В частности, успехи современной микроэлектроники основаны на всестороннем изучении свойств «полезных» и «вредных» дефектов структуры кристаллов кремния, на тщательном учете этих свойств при разработке технологий выращивания исходных совершенных кристаллов, а также технологий формирования структуры отдельных электронных приборов и их комплексов в сложных интегральных устройствах типа микропроцессоров, включающих сотни миллионов транзисторов в кристалле объемом порядка кубического миллиметра.

К настоящему времени уже накоплен большой арсенал сведений о физических и химических свойствах многих отдельных дефектов структуры объема и поверхности кристаллов кремния, однако изучение этих объектов продолжается во

всех развитых странах. С использованием последних достижений экспериментальной техники обнаруживаются новые типы дефектов, определяются все более тонкие особенности их атомной архитектуры и ее формирования при различных внешних воздействиях, изучаются особенности электронных и колебательных состояний каждого дефекта. Причем актуальность данных исследований возрастает в связи со становлением нанотехнологии – новой области науки и техники, в которой изучаются проблемы создания предельно миниатюрных приборов и устройств с деталями нанометровых (атомных) размеров. Ожидается, что решение нанотехнологических проблем будет сказываться, в первую очередь, на эволюции микроэлектроники к наноэлектронике – электронике приборов нанометровых размеров, которая должна обеспечить дальнейшее развитие вычислительной, информационной и управляющей техники. Можно утверждать, что и на этом наступающем новом этапе совершенствования техники монокристаллический кремний будет одним из основных нанотехнологических конструкционных материалов, а проблема изучения дефектов структуры данного кристалла будет смыкаться с проблемой изготовления наноприборов, т. к. последние, в определенном смысле, можно будет рассматривать как «дефекты структуры» идеального кристалла.

В Белгосуниверситете изучение структурных особенностей монокристаллов кремния начато в 1960-е гг. с участием автора данной статьи, который получил первые новые результаты в этой области в период стажировки в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе (г. Ленинград) в лаборатории С. М. Рывкина. Тогда был экспериментально обнаружен новый тип объемных дефектов структуры кристаллов кремния – люминесцирующие «глубокие» центры, образующиеся при облучении кристаллов γ-квантами. Исследования этих особенностей структуры было продолжено и развито в проблемной лаборатории полупроводниковой техники, а затем на новой кафедре физики полупроводников, открытой в то время на физическом факультете БГУ, в становлении которой автор принимал непосредственное участие. Результаты исследования этого периода кратко изложены в первом разделе данной статьи. Они послужили основой для начала исследований структурных особенностей монокристаллов кремния на химическом факультете и в НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета. В этот новый период акцент исследований кремния сместился в сторону поверхности кристаллов, и их основные результаты представлены во 2-м разделе. В настоящее время изучение структурных особенностей поверхности и объема монокристаллов кремния продолжается в секторе физико-химии поверхности НИИ ФХП БГУ с ориентацией на решение некоторых принципиальных проблем нанотехнологии, наноэлектроники и микроаналитики.

1. ДЕФЕКТЫ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ В ОБЪЕМЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

1.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Дефекты кристалла, по существу, представляют собой определенные атомно-молекулярные (квазимолекулярные) образования, размещенные в своеобразной

трех- или двухмерной среде – в объеме или на поверхности кристалла. Очевидно, что свойства отдельных дефектов определяются их индивидуальными взаимосвязанными физико-химическими характеристиками, такими как атомная структура (сорт входящих в дефект атомов и их расположение в пространстве); энергия (энтальпия) образования, деструкции, изомерной структурной перестройки, миграции (диффузии); спектр энергий и характер (волновая функция) колебательных и электронных локальных состояний; вероятность переходов между этими локальными состояниями, а также между ними и электронно-колебательными делокализованными состояниями всего кристалла (свободными электронами, дырками, экситонами, фононами). Цель исследования тонкой структуры реального кристалла состоит в обнаружении и идентификации отдельных дефектов структуры, в определении их индивидуальных физико-химических характеристик и в использовании этих данных при совершенствовании технологий управления дефектным составом кристалла.

Наиболее информативными экспериментальными методами изучения отдельных дефектов являются разновидности оптической и магниторезонансной спектроскопии. Особенности спектров люминесценции, поглощения света, фотопроводимости, ЭПР, ЯМР, ДЭЯР и др. содержат информацию о свойствах дефектов. В частности, преимущественно именно спектроскопическими методами с начала прошлого века до настоящего времени обнаруживаются новые и подробно изучаются известные центры окраски и люминесценции в алмазе и в кристаллах щелочно-галоидных соединений – оптически активные дефекты структуры данных кристаллов. Причем исследованию каждого из наиболее известных структурных особенностей посвящены многие десятки статей в научных журналах (см., например, [2]). Однако далеко не все дефекты в реальных состояниях оптически и магнитоактивны. Для изучения таких объектов требуются другие экспериментальные подходы.

Различные спектральные методы широко использовались при экспериментальном исследовании дефектов и в монокристаллах кремния. Однако до наших работ не было информации о наблюдении люминесцирующих «глубоких» центров (дефектов) в этих кристаллах. С обнаружением и первоначальным исследованием именно таких объектов связаны некоторые наши результаты, представленные ниже.

1.2. ПРОБЛЕМА ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

К началу 1960-х гг. многие свойства кристаллов кремния были уже достаточно хорошо известны. Этот материал начинал занимать ведущее место в производстве электронных приборов и все его свойства интенсивно изучались во многих лабораториях. В частности, всесторонне были исследованы главные «полезные» дефекты структуры кристаллов кремния – «мелкие» доноры и акцепторы – примесные атомы элементов 5-й и 3-й групп, замещающие атомы кремния в узлах кристаллической решетки. Эти дефекты характеризуются «мелкими» уровнями энергии основных состояний электронов и дырок (малыми энергиями ионизации – порядка 0,01 эВ). Их спектры энергий были тщательно изучены экспериментально и с хорошей точностью совпадали с определенными квантовотеоретическими аналогами в приближении эффективной массы.

Изучались также дефекты структуры с «глубокими» уровнями, энергия ионизации которых сравнима с шириной запрещенной зоны кристаллов кремния (~1,1 эВ). Многие из этих «глубоких» центров считаются «вредными», поскольку в большинстве случаев ухудшают характеристики кремниевых электронных приборов, т. к. эффективно захватывают свободные электроны и дырки («компенсируя» действие основных доноров и акцепторов), увеличивают скорость рекомбинации неравновесных носителей тока.

«Глубокие» центры (дефекты) в кристаллах кремния создаются и трансформируются на всех этапах обработки данного материала: от выращивания исходных кристаллов, когда образуются «ростовые» дефекты структуры, до последних технологических этапов в цикле изготовления кремниевых электронных приборов (технологические дефекты), а также, в определенных условиях, в период эксплуатации приборов. В состав таких дефектов, кроме «собственных» нарушений структуры – вакансий и междоузельных атомов кремния, могут входить примесные атомы различных элементов, как специально вводимые в кристалл, так и малоконтролируемые или неизбежные по техническим причинам. К числу последних относятся, например, атомы кислорода и углерода, всегда присутствующие в значительных концентрациях (до 10^{18} $см^{-3}$) в кристаллах кремния, выращенных наиболее производительными современными методами. Одиночные атомы этих веществ в решетке кремния электрически и оптически малоактивны, что является причиной затруднений при их обнаружении и исследовании в совершенных кристаллах. Однако они активно взаимодействуют с собственными и другими нарушениями структуры. В результате образуются сложные дефекты, как правило, с глубокими уровнями, существенно влияющие на электрофизические характеристики кристалла и кремниевых приборов [3].

Физико-химические свойства глубоких центров в полупроводниках, и в частности в кристаллах кремния, изучены недостаточно. Это обусловлено как трудностями их экспериментального исследования (большинство из них оптически малоактивно), так и отсутствием до настоящего времени теории, позволяющей адекватно проанализировать и рассчитать их индивидуальные физические и химические характеристики. Причина отсутствия адекватной теории глубоких центров заключается в сложности электрического поля (потенциала), в котором находятся электроны, принадлежащие центру. Считается, что в физике полупроводников существует трудноразрешимая «проблема глубоких центров» («глубоких уровней») [4–6].

К глубоким центрам относится также большинство радиационных дефектов структуры кристаллов кремния, своеобразная разновидность дефектов, которые образуются в результате облучения кристаллов частицами высоких энергий (γ-квантами, нейтронами, быстрыми электронами и ионами). Множество этих особенностей структуры велико и разнообразно [4–7]. Они интенсивно изучаются, т. к. их появление приводит к ухудшению характеристик большинства электронных приборов, работающих в полях радиации, например, в ядерной технике и в космосе. С исследованием именно этой разновидности дефектов структуры связаны наши первые новые научные результаты.

1.3. ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ

История и общие результаты исследования различных особенностей атомной структуры объема монокристаллов кремния достаточно полно отражены в литературе (см., например, [3–7]). В данном разделе статьи кратко отмечены только те результаты, относящиеся к этой области, которые впервые были получены автором с сотрудниками, и затем были развиты в других исследованиях. В первой нашей работе [8] было обнаружено не наблюдавшееся ранее излучение германия и кремния, связанное с рекомбинацией неравновесных носителей тока на «глубоких» радиационных дефектах структуры. То было время создания первых полупроводниковых лазеров, в связи с чем увеличился интерес к исследованиям излучательных свойств полупроводников. В ходе создания новой экспериментальной установки, предназначенной для подобных исследований, в пробных опытах регистрировалось рекомбинационное излучение образцов различных полупроводников, возникающее вблизи *p–n*-переходов при инжекционном возбуждении неравновесных электронов и дырок. В спектрах излучения образцов германия и кремния, облученных соответственно нейтронами и γ-квантами, в области длин волн 1–2,5 мкм, кроме известной полосы «собственного» излучения, в «примесной» области спектра при температуре образцов 80 К наблюдались новые полосы, характерные только для облученных образцов. Анализ показал, что эти новые полосы – результат излучательных переходов неравновесных электронов и дырок из зоны проводимости или из валентной зоны на локальные энергетические уровни радиационных дефектов. Причем энергия квантов излучения свидетельствовала о том, что эти уровни глубокие, т. е. расположены в глубине запрещенной зоны полупроводников на расстоянии более 0,1 эВ от краев разрешенных зон.

В этих первых опытах низкое спектральное разрешение не позволило выявить детали наблюдаемых новых полос излучения, однако стимулировало работу по модернизации экспериментальной установки в направлении повышения разрешающей способности. Последнее было вскоре достигнуто преимущественно путем использования более чувствительного приемника ИК-излучения (охлажденный до температуры жидкого азота германиевый фотодиод собственной конструкции и изготовления) и нештатного применения дифракционной решетки в качестве диспергирующего элемента в ИК-спектрометре. Результатом этой модернизации было разрешение структуры основной новой полосы в спектре излучения кристаллов кремния [9]. Оказалось, что при 80 К она состоит из узкой интенсивной линии с максимумом 0,967 эВ (1,282 мкм) с полушириной меньше 2×10^{-3} эВ (спектральное разрешение модернизированной установки) и широкой полосы излучения своеобразной формы, примыкающей к линии с длинноволновой стороны (рис. 1). Наблюдалась сильная температурная зависимость нового излучения (рис. 2) при фиксированных условиях возбуждения неравновесных носителей. Эти экспериментальные результаты позволили сделать вывод о том, что новое излучение возникает при рекомбинации не свободных электронов и дырок в разрешенных зонах, а локализованных на глубоких уровнях энергии одного из радиационных дефектов, образующихся в объеме при взаимодействии γ-квантов с

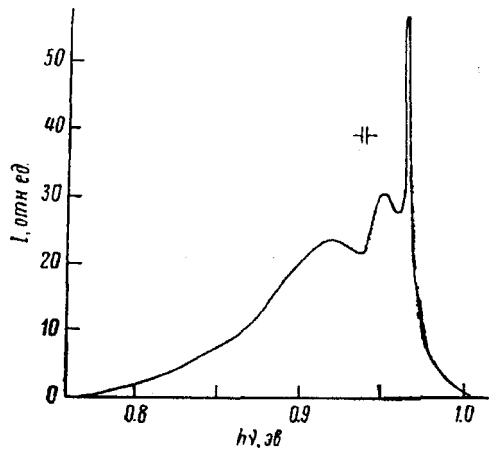


Рис. 1. Спектр рекомбинационного излучения кремния, облученного γ-квантами интегральной дозой 10^{17} см$^{-2}$, полученный при 80 К (из [9])

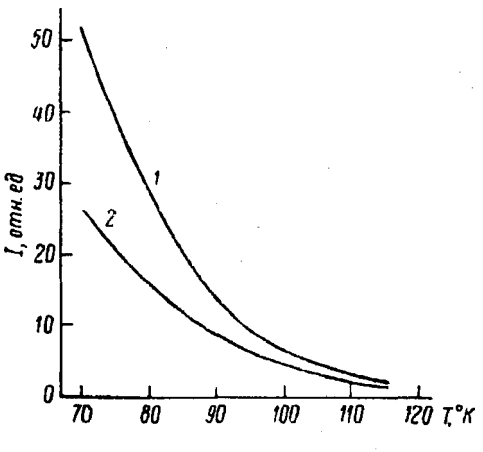


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности излучения линии 0,967 эВ (1) и полосы 0,952 эВ (2) (из [9])

атомами кремния. В этих опытах впервые в монокристаллах кремния наблюдалось излучение глубокого центра с данной структурой спектра. Исследования дефектов структуры монокристаллов кремния, начатые автором в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе в работах [8, 9], были продолжены и развиты им с сотрудниками в Белгосуниверситете, сначала на физическом факультете. В этот период работы были созданы новые оригинальные экспериментальные установки, предназначенные для исследования низкотемпературной люминесценции полупроводников при различных видах возбуждения неравновесных электронов и дырок: инжекцией через *p*–*n*-переход (электролюминесценция), квантами света с энергией больше ширины запрещенной зоны (фотолюминесценция), потоком электронов с энергией до 50 кэВ (катодолюминесценция). В серии работ, из которых можно отметить [10–13], выполненных на этих установках, в спектрах ИК-излучения кристаллов кремния были обнаружены новые полосы и линии излучения, каждая из которых была связана с рекомбинацией электронов и дырок на определенном дефекте кристалла с глубокими электронными уровнями. Большинство обнаруженных тогда излучающих центров образовывались в результате облучения кристаллов кремния γ-квантами ^{60}Co. Эти люминесцирующие радиационные дефекты наблюдались либо сразу после облучения γ-квантами, либо при определенных температурах на различных этапах отжига облученных кристаллов (рис. 3, 4). Новые полосы люминесценции наблюдались также и в необлученных образцах после специальной высокотемпературной обработки и были связаны, очевидно, с «термодефектами» – своеобразными особенностями кристаллической структуры, которые обычно относят к «ростовым» дефектам [3].

Различия в спектрах излучения образцов, содержащих примеси определенных элементов, позволили сделать некоторые выводы об атомной структуре отдельных дефектов. В частности, было показано, что в состав многих люминесцирующих дефектов входят атомы кислорода. В опытах по изохронному и изотермическому

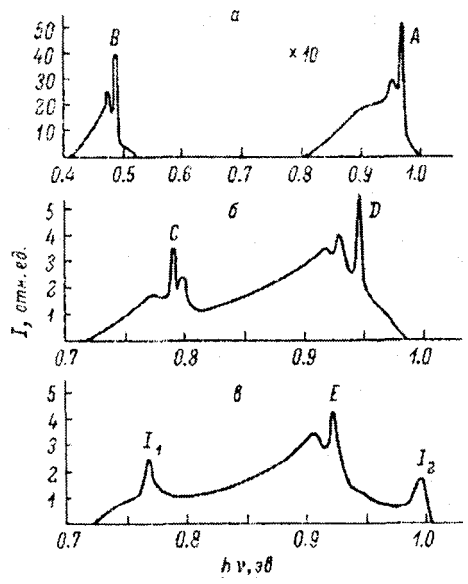


Рис. 3. Спектры рекомбинационного излучения кремния *n*-типа (4,5 Ом·см), облученного γ-квантами (5×10^{18} см$^{-2}$), $T = 80$ К: *а* – до отжига, *б* – после отжига при 400 °С, *в* – после отжига при 550 °С (из [12])

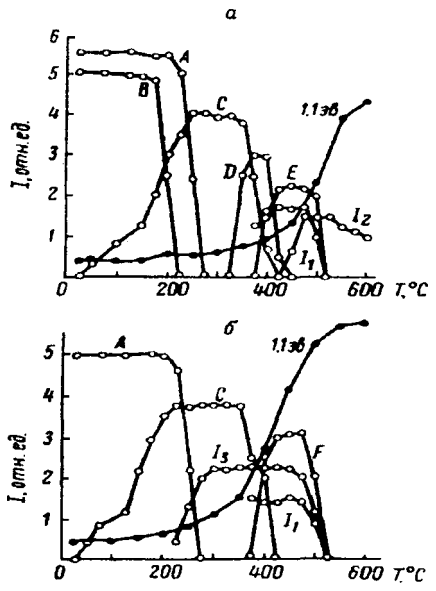


Рис. 4. Изохронный отжиг полос рекомбинационного излучения кремния: *а* – *n*-Si, 5×10^{15} см$^{-3}$ фосфора; *б* – *p*-Si, 1×10^{15} см$^{-3}$ бора; ~10^{18} см$^{-3}$ кислорода; γ-кванты 5×10^{17} см$^{-2}$; *I* – относительные интенсивности полос (из [13])

отжигу были определены энергии активации распада (деструкции) некоторых структурных нарушений. Вид индивидуальных спектров излучения большинства дефектов был похож на спектр, изображенный на рис. 1, и свидетельствовал о том, что наблюдается оптический аналог эффекта Мессбауэра при электронных переходах между локализированными уровнями энергии таких дефектов [12]. В этом случае узкая линия в спектре излучения соответствует бесфононным переходам, а длинноволновая («стоксовская») полоса – излучательным переходам с участием (возбуждением) различных фононов. Анализ формы этих полос позволил выявить особенности локальных колебаний отдельных люминесцирующих дефектов и их взаимодействия с решеточными фононами. Полученные научные результаты были положены в основу ряда практических предложений (см. п. 1.4), а также в основу диссертации [14].

Наши дальнейшие исследования дефектов атомной структуры монокристаллов кремния были ориентированы на получение новой детальной информации о физико-химических свойствах отдельных дефектов, преимущественно – оптических активных. Для этого требовалось совершенствование техники эксперимента. В первую очередь решались следующие задачи: расширить вниз диапазон температур образцов при измерениях (от температуры жидкого азота до температуры жидкого гелия, где увеличены вероятности оптических переходов между энергетическими уровнями (см. пример на рис. 2), уменьшено их тепловое уширение и, таким образом, открывается возможность изучения более тонких особенностей

микрообъектов); повысить качество оптических измерений (улучшить разрешение при снятии спектров люминесценции и фотопроводимости, освоить поляризационные измерения, реализовать приложение к образцу внешних полей, в первую очередь – поля одноосной деформации); расширить номенклатуру воздействий, активно влияющих на атомную структуру кристалла (в дополнение к облучению γ-квантами и к термообработке).

В ходе решения этих задач было сделано следующее. Отработана техника ориентированной резки исходных слитков, необходимая при изготовлении образцов с заданной кристаллографической ориентацией сторон. Было изготовлено несколько вариантов оптических азотных и гелиевых криостатов оригинальной конструкции, позволяющих снимать спектры поглощения, люминесценции и фотопроводимости, в т. ч. – методом поглощения СВЧ-излучения (см. п. 1.5.1), а также получать спектры термостимулированной проводимости образцов – все в условиях одноосной деформации, в диапазоне температур от комнатной до 2 К (с использованием интенсивной откачки паров жидкого гелия). Была повышена спектральная разрешающая способность экспериментальной установки до 0,05 мэВ путем использования в ИК-спектрометре нескольких оригинальных узлов собственной конструкции и изготовления. Из них отметим более чувствительный охлаждаемый приемник ИК-излучения на основе фотосопротивления из германия, легированного глубокими примесями, и узел дифференцирования спектра, осуществляющий периодическое смещение (сканирование) с заданной частотой и амплитудой спектра анализируемого (либо анализирующего) излучения по выходной щели монохроматора. Таким образом, получался переменный сигнал приемника излучения, пропорциональный первой, второй или более высокой производной спектра по длине волны, при регистрации сигнала соответственно на частоте смещения, на удвоенной частоте или на частоте более высокой гармоники. Было реализовано измерение поляризации анализируемого излучения и задание необходимой поляризации анализирующему излучению с помощью оригинального узла с линейным поляризатором и компенсатором паразитной приборной поляризации. Конструкция узла позволяла работать в режиме вращения плоскости поляризации с заданной частотой, что повышало точность компенсации и точность измерения малых степеней поляризации при регистрации сигналов с узкополосным усилением на удвоенной частоте вращения поляризатора. Исследовались кристаллы кремния, выращенные различными методами, с определенными концентрациями атомов мелких доноров и акцепторов, кислорода и углерода. Радиационные дефекты структуры вводились путем облучения образцов γ-квантами, быстрыми реакторными нейтронами, ускоренными электронами и ионами ряда веществ. Термодефекты генерировались в результате термообработки кристаллов при различных температурах с последующим охлаждением с различными скоростями.

На обновленной аппаратуре была выполнена новая серия экспериментов. Основные новые результаты были частично опубликованы в работах [15–21] и сводятся к следующему. В спектрах люминесценции образцов кремния, снятых при «гелиевых» температурах, наблюдались все ранее обнаруженные при «азотных» температурах полосы и линии излучения (с небольшим естественным смещением в сторону коротких волн), а также несколько новых компонентов излучения,

относящихся к новым излучающим дефектам структуры (см. рис. 5, б). Большинство новых полос излучения также имело мессбауэровскую форму, т. е. состояли из узкой бесфононной линии и длинноволнового стоксовского крыла, форма которого при понижении температуры отражала более тонкие особенности электрон-фононного взаимодействия в излучательном переходе между локализованными электронными уровнями дефекта. Узкие линии в спектре излучения являются наиболее характерными индивидуальными особенностями люминесцирующих дефектов структуры, поэтому энергетическое положение этих линий стало удобным средством идентификации и обозначения соответствующих дефектов.

В таблице приведены некоторые результаты данной части нашей работы. Она содержит сведения о наиболее известных из обнаруженных нами и частично изученных в работах [8–21] люминесцирующих дефектах. В частности, указан тип симметрии некоторых дефектов, определенный в пьезоспектроскопических опытах, подобных описанному в [20]. В таких опытах снимаются спектры люминесценции образцов, подвергнутых одноосному сжатию в определенных кристаллографических направлениях. В результате такой деформации узкие линии излучения расщепляются на несколько компонентов, амплитуда и поляризация которых, а также величина их смещения от исходного положения в спектре несут информацию о точечной симметрии излучающего центра и об особенностях электронных состояний, между которыми происходит излучательный переход. В опытах определялись также температурные зависимости интенсивности, положения в спектре

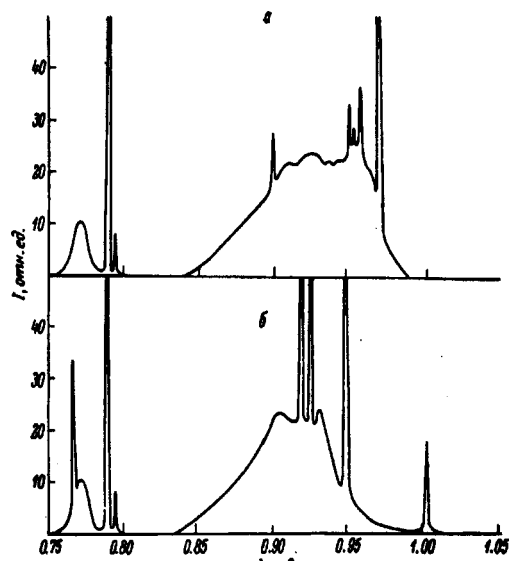


Рис. 5. Спектры рекомбинационного излучения кислородного кремния, облученного быстрыми электронами (10 МэВ, 1×10^{16} см$^{-2}$), 6 К: *а* – до отжига, *б* – после отжига при 400 °С (из [19])

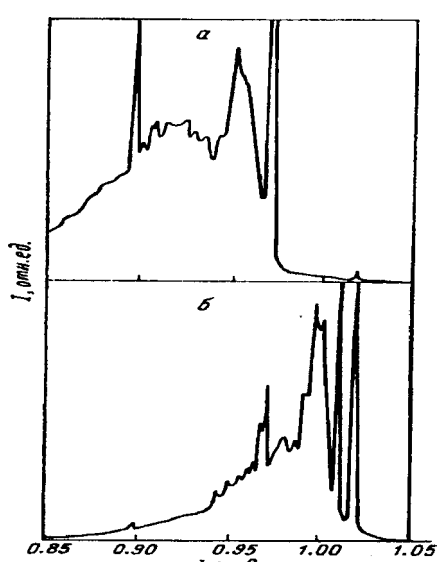


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции монокристаллов кремния (*p*-тип, 10^3 Ом·см, 5×10^{15} см$^{-3}$ ат. кислорода) после внедрения ионов: *а* – ^{12}C, 40 кэВ, 1×10^{15} см$^{-2}$; *б* – ^{40}Ar, 200 кэВ, 1×10^{15} см$^{-2}$; 10 К, $\Delta h\nu = 1$ мэВ (из [21])

Основные линии излучения в спектрах низкотемпературной люминесценции монокристаллов кремния, связанные с дефектами структуры

$h\nu_{max}$, мэВ	γ, *e*	*N*	*i*	*T*	ΔT, °C	Симметрия	Структура
1080	+	–	B	–	200–450	моноклинный	2B + V
1062	–	+	+	–	300–550		
1052	–	–	–	+	400–500	ромбический	$[V, Si_i] + O$
1040	–	+	+	–	250–450	тетрагональный	$[V, Si_i]$
1018	–	+	+	–	100–350	тригональный	$[V, Si_i]$
1010	–	–	Ar	–	100–500	тригональный	$[V, Si_i] + Ar$
1004	+	+	+	–	300–500		O
997	–	+	–	–	150–350		
995	–	–	–	+	450–550		
985	–	–	C	–	100–350		C
970	+	+	+	–	<300	моноклинный	$C_s – Si_i – C_s$
967	–	+	+	–	150–350		
962	–	+	+	–	100–250		
957	+	–	–	–	<200		
953	+	–	–	–	<350		
950	+	+	+	+	<450		P
943	–	–	+	–	150–450		O + C
926	+	+	+	+	350–550		O
924	+	+	+	–	100–250		O
922	+	–	–	–	<200		P
920	+	+	+	+	300–500		O
898	+	+	+	–	<300	моноклинный	$C_s + Si_i + C_s$
795	+	+	+	+	<450	моноклинный	$O_i + C_i$
790	+	+	+	+	<450	моноклинный	$O_i + C_i$
767	+	+	+	+	350–550	моноклинный	$O_i + C_i + O_i$
761	+	+	B	–	250–450		B
488	+	+	+	–	<200	моноклинный	O + C + V

Примечания: $h\nu_{max}$ – энергетические положения максимумов линий, мэВ; γ, *e*, *n*, *i* – наблюдение в кристаллах, облученных соответственно γ-квантами ^{60}Co, электронами (с энергией < 10 МэВ), нейтронами (быстрыми реакторными), ускоренными ионами 5–100 кэВ (указан сорт ионов, характерный только для данной линии); *T* – наблюдение в необлученных кристаллах, термообработанных в указанном интервале температур; ΔT – интервал температуры отжига кристаллов в °C, в котором наблюдались линии; «+» и «–» – линия наблюдалась или не наблюдалась соответственно после указанного воздействия на кристалл; Симметрия – тип симметрии люминесцирующего дефекта, определенный пьезоспектроскопически; Структура – наиболее вероятный атомный состав излучающего дефекта, определенный в опытах по направленному легированию и изотопному замещению; Si, O, C, P, B, Ar – в состав дефекта входит атом кремния, кислорода, углерода, фосфора, бора или аргона соответственно, V – решеточная вакансия; $[V, Si_i]$ – сложный «собственный» дефект, в структуре нет примесных атомов; нижние индексы «i» и «s» символов некоторых атомов обозначают их вероятное положение в междоузлии или в узле кристаллической решетки соответственно).

и полуширины бесфононных линий. Эти зависимости содержат дополнительные сведения об электронно-колебательных состояниях соответствующих дефектов.

Лучше других изучены, естественно, те дефекты, которые характеризуются наиболее интенсивным излучением и интересными особенностями. К ним относят-

ся, в первую очередь, следующие. Дефект, излучающий бесфононную линию 970 мэВ и сопутствующую линию 898 мэВ (с возбуждением локального фонона): он образуется при всех видах радиационного воздействия на кристаллы, но никогда не наблюдался лишь при термообработках; в его состав входят два атома углерода. Дефект, излучающий линии 790 и 795 мэВ, имеет в структуре атом кислорода и атом углерода; линии соответствуют бесфононным переходам с двух «верхних» электронных уровней на один нижний глубокий уровень энергии локализованной дырки; образуется при всех рассматриваемых видах воздействия на кристалл. Дефект 767 мэВ: образуется при термообработке в облученных и в необлученных образцах; люминесцентные свойства похожи на те, которыми характеризуется дефект 790 мэВ; в структуре имеется два атома кислорода и атом углерода. Дефект 1018 мэВ: образуется только при бомбардировке кристаллов тяжелыми частицами (нейтронами и ионами), а также электронами больших энергий (> 10 МэВ); структура дефекта – сложное устойчивое атомно-молекулярное образование, включающее только атомы кремния, смещенные из узлов кристалла; характеризуется необычно малыми по сравнению с большинством дефектов значениями компонентов пьезоспектроскопических тензоров A_{ij} и B_{ij}, описывающих эффективность расщепления линии излучения при одноосной деформации кристалла [20]. Дефект 1010 мэВ: наблюдается в кристаллах кремния после имплантации ионов аргона; люминесцентные свойства похожи на те, которыми характеризуется дефект 1018 мэВ; атомная электронная структура в основном та же, что и дефекта 1018 мэВ, но слегка модифицирована взаимодействием с одним нейтральным атомом аргона.

Основным научным результатом представленной выше части наших исследований было обнаружение неизвестной ранее разновидности дефектов структуры монокристаллов кремния – люминесцентно-активных (излучающих) дефектов с глубокими электронными уровнями энергии, а также их первоначальное исследование с определением некоторых индивидуальных физико-химических характеристик. Люминесцентные исследования дефектов позволяют получать дополнительную информацию о микроскопических свойствах этих объектов, в т. ч. – о свойствах электронных состояний. Она не эквивалентна той информации, которая получается с помощью других экспериментальных методов, таких как ЭПР, ИК-поглощение, фотопроводимость. Причем во многих случаях, люминесцентный метод более чувствителен и избирателен. Например, особенности спектров ИК-поглощения, связанные с отдельными дефектами, трудно регистрировать на фоне интенсивного зондирующего излучения. В спектрах фотопроводимости такие особенности представляют собой широкие налагающиеся полосы, из смеси которых трудно выделить индивидуальные вклады. ЭПР-методами трудно или невозможно изучать синглетные электронные состояния (с нулевым спином). Интересно отметить, что в эмиссии большинства линий излучения, представленных в таблице, участвуют именно синглетные электронные состояния, свойства которых доступны изучению в опытах по люминесценции.

Обнаружение люминесцентных свойств глубоких центров в кремнии открыло возможность применения новых комбинированных экспериментальных методов в исследованиях этих объектов. Например, метод оптического детектирования маг-

нитного резонанса (ODMR) уже успешно использовался при изучении электронных состояний дефекта 970 мэВ [22]. Отметим также, что со времени обнаружения излучающих глубоких центров в кристаллах кремния и до настоящего времени не установлено однозначного соответствия между большинством из них и дефектами структуры, обнаруженными другими экспериментальными методами. Работа по такой идентификации продолжается.

1.4. ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ

Обнаружение и исследование эффективно люминесцирующих глубоких центров (дефектов) в монокристаллах кремния, имеющих характерные спектры эмиссии, открыло возможность создания новых методов анализа тонкой структуры кристаллов кремния и наметило пути разработки новых кремниевых приборов. К таким практическим предложениям, сделанным в наших работах, уже частично реализованным или находящимся в стадии разработки, относятся следующие.

1.4.1. Радиационно-люминесцентный метод определения примесного и дефектного состава монокристаллов кремния. Принцип реализации: регистрация и анализ спектров низкотемпературной люминесценции кристаллов, подвергнутых облучению γ-квантами, нейтронами, быстрыми электронами или ионами; концентрация дефектов и примесных атомов в исходных кристаллах определяется по измеренной интенсивности бесфононных линий излучения соответствующих радиационных дефектов, в состав которых входят искомые дефекты и примесные атомы. Основные преимущества перед другими оптическими и электрофизическими методами: более высокая чувствительность при определении малых концентраций некоторых электрически и оптически малоактивных дефектов и примесей (например, определение концентрации атомов кислорода и углерода путем анализа относительной и абсолютной интенсивности линий 970 и 790 мэВ); высокая локальность (например, при возбуждении неравновесных электронов и дырок сфокусированным потоком квантов света или электронов, когда область анализа соответствует области возбуждения и может иметь объем меньше 1 мкм^3); отсутствие необходимости в электрических контактах к исследуемому кристаллу.

1.4.2. Люминесцентный метод определения механического напряжения и деформации кристаллов кремния (определение величины компонентов соответствующих тензоров). Принцип реализации: определение характера и величины расщепления бесфононных линий люминесценции точечных дефектов структуры, находящихся в изучаемой области кристалла; люминесцирующие дефекты в кристалле могут создаваться путем облучения частицами высоких энергий (предпочтительно γ-квантами). Одно из преимуществ – высокая локальность, соответствующая локальности метода возбуждения неравновесных носителей тока (см. п. 1.4.1).

1.4.3. Люминесцентный дозиметр радиации. Принцип реализации: восстановление истории облучения объекта частицами высоких энергий путем анализа спектра низкотемпературной люминесценции одного или нескольких различных монокристаллов кремния (чувствительный элемент (ЧЭ) дозиметра), находящихся

в месте определения радиационного воздействия: абсолютная и относительная интенсивность бесфононных линий излучения люминесцирующих радиационных дефектов в кристаллах ЧЭ содержит информацию о каждом из воздействовавших типов радиации (при комплексном облучении), об интенсивности и экспозиционной дозе радиации каждого типа.

1.4.4. Источник ИК-излучения, в т. ч. кремниевый ИК-лазер. Принцип реализации: основан на использовании эффективной ИК-люминесценции, возникающей при рекомбинации неравновесных электронов и дырок на глубоких излучающих дефектах структуры кристалла кремния, в т. ч. в режиме инверсной заселенности комбинирующих локальных электронных уровней энергии; предпочтительно электроинжекционное возбуждение неравновесных носителей тока (диодный лазер). Основная трудность реализации – отсутствие необходимых знаний об атомной структуре, свойствах и, следовательно, о способах предотвращения образования нелюминесцирующих дефектов, доминирующих в современном материале, ответственных за безызлучательную рекомбинацию неравновесных электронов и дырок.

1.5. НЕЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.5.1. Дифференциальные спектры СВЧ фотопроводимости. Анализ спектров примесной фотопроводимости является одним из эффективных методов обнаружения и исследования дефектов структуры кристаллов полупроводников. Однако детали этих спектров, как правило, имеют вид широких полос и трудно идентифицируются как особенности отдельных дефектов. С целью улучшения выделения деталей маловыразительных спектров фотопроводимости и ИК-поглощения нами был разработан оригинальный узел спектрометра, кратко описанный в подразделе 1.3, позволяющий реализовать непосредственное дифференцирование таких спектров по длине волны.

С целью исключения осложняющего влияния электрических контактов к образцам в обычных опытах по снятию спектров фотопроводимости, а также в опытах по изучению кинетики поведения неравновесных носителей тока нами была создана оригинальная экспериментальная установка, в которой был реализован бесконтактный СВЧ-метод регистрации электропроводности образцов полупроводника. Метод основан на измерении поглощения ЭМ-колебаний с частотой 10 Ггц в полом цилиндрическом высокодобротном резонаторе (Ø = 15 мм), настроенном в резонанс на данную частоту в условиях, когда в пучности электрического поля на оси находился изучаемый образец (прямоугольной удлиненной формы размером 8×1×1 мм^3). При таком размещении образца в резонаторе достигалась максимальная эффективность преобразования изменений электропроводности образца в изменение СВЧ-мощности, поглощенной резонатором. В стенке резонатора были сделаны отверстия для ввода образца, для его освещения и вывода света (в комбинированных опытах по снятию спектров фотопроводимости, поглощения и люминесценции на одном и том же образце), а также отдельное отверстие для специального крио-вакуумного волновода, предназначенного для ввода/вывода СВЧ-мощности. Резонатор с образцом размещался в оптическом криостате специальной конструкции, которая позволяла работать в широком диапазоне низких температур с

различными хладоносителями и сжимать образец вдоль длинной стороны в пьезоспектроскопических экспериментах.

Изменения электропроводности образца регистрировались по изменениям мощности и фазы СВЧ-излучения, отраженного резонатором. Электронная часть экспериментальной установки включала клистронные генераторы СВЧ-колебаний, волноводный СВЧ-мост, компенсировавший фоновую составляющую отраженного сигнала, и супергетеродинный приемник полезного СВЧ-сигнала с усилением на промежуточной частоте 30 Мгц. Выходной низкочастотный сигнал усиливался либо узкополосным усилителем на частоте модуляции света (при регистрации спектра фотопроводимости или его производных по длине волны), либо широкополосным усилителем (при регистрации кинетики изменения электропроводности образца).

Эффективность данной экспериментальной установки была продемонстрирована в опытах по определению тонкой структуры спектра собственной фотопроводимости кристаллов кремния [23]. В этих опытах впервые регистрировались спектры первой и второй производной сигнала низкотемпературной фотопроводимости кремния по длине волны. В дифференциальных спектрах непосредственно надежно регистрировались особенности, связанные с образованием свободных экситонов и электрон-дырочных пар в непрямых междузонных оптических переходах электронов с участием различных решеточных фононов.

1.5.2. Тонкая структура ВАХ диодов. С целью изучения влияния дефектов структуры кристаллов кремния на свойства кремниевых диодов нами была разработана и создана оригинальная экспериментальная установка, предназначенная для прецизионного выявления деталей вольт-амперных характеристик (ВАХ) этих приборов в широком диапазоне температур. Электронная часть установки позволяла регистрировать на двухкоординатном самописце детали ВАХ как при непосредственном измерении напряжения и тока (с точностью ± 50 мкВ, ± 10 мкА, которая обеспечивалась необходимой компенсацией и усилением сигналов в изучаемой области ВАХ), так и методом прямого дифференцирования ВАХ по напряжению или по току. При дифференциальных измерениях один из задаваемых параметров (напряжение или ток) в ходе медленного сканирования дополнительно модулировался с определенной частотой в малом интервале значений (дифференциал аргумента). Измерялся переменный сигнал, соответствующий модуляции второго параметра (дифференциал функции). Тогда в определенном приближении величина сигнала на частоте модуляции пропорциональна первой производной ВАХ по задаваемому параметру, амплитуда второй гармоники сигнала пропорциональна второй производной и т. д. Сигналы производных ВАХ выделялись узкополосным усилителем на соответствующих частотах и регистрировались самописцем.

Криогенная часть установки позволяла исследовать ВАХ диодов (p–n-переходов) при любой выбранной низкой температуре образца в интервале от комнатной до температуры жидкого азота или жидкого гелия. С помощью световода реализовалось освещение изучаемого p–n-перехода излучением заданного спектрального состава. Специальный манипулятор обеспечивал возможность приложения механических напряжений в области p–n-перехода. Ожидалось, что при низких температурах в структуре ВАХ можно выявить особенности, связанные с

наличием в области *p–n*-перехода глубоких центров компенсации мелких доноров и акцепторов, а также центров рекомбинации неравновесных носителей тока.

В первых опытах на данной установке исследовались кристаллы кремния *n*-типа с резкими *p–n*-переходами. Глубокие центры (дефекты) структуры вводились в кристалл путем облучения γ-квантами ^{60}Co и/или легированием атомами золота. На прямой ветви ВАХ таких диодов, записанных в режиме генератора тока, при низких температурах были обнаружены интересные особенности в виде резких перегибов, участков с отрицательным дифференциальным сопротивлением, а также участков в виде петель гистерезиса с резкими срывами по напряжению [24]. На различных образцах наблюдались как одиночные особенности в количестве до 15-ти, локализованные при различных токах, так и участки ВАХ, состоящие из переплетения нескольких гистерезисных петель разных размеров (рис. 7). В таких сложных участках можно было выделить интервалы тока, где было несколько (до 5-ти в некоторых образцах) устойчивых значений напряжения с определенными индивидуальными путями их достижения при изменении тока. На одном и том же образце самые сложные участки ВАХ воспроизводились с удивительной точностью (равной точности измерения тока и напряжения) в идентичных условиях регистрации, т. е. во всех фиксированных точках диапазона внешних обратимых воздействий, не изменяющих состав дефектов в кристалле (изменение температуры в диапазоне ниже комнатной, освещение с умеренной интенсивностью, приложение неразрушающих деформаций). Но в различных точках диапазона обратимых воздействий общая структура ВАХ и ее детали существенно отличались. Изменение состава и концентрации дефектов в образцах кремния (облучение γ-квантами, высокотемпературный отжиг, легирование золотом) приводило к сильному необратимому изменению характера особенностей ВАХ. ВАХ, снятые в идентичных экспериментальных условиях на технологически идентичных образцах, имели сходный общий вид, но заметно различались в деталях.

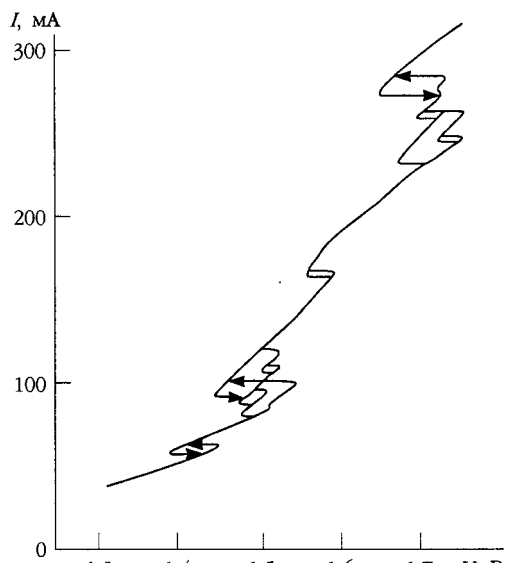


Рис. 7. Участок прямой ветви ВАХ Si-диода; база: *n*-Si, 15 Ом·см, Au – 7×10^{15} см$^{-3}$, γ-кванты ^{60}Co – 5×10^{17} см$^{-2}$; 80 К (из [24])

Анализ экспериментальных данных показал, что наблюдаемые особенности прямой ветви низкотемпературных ВАХ кремниевых диодов, содержащих в области *p–n*-перехода дефекты структуры кристалла с глубокими уровнями, связаны как с индивидуальными свойствами и концентрацией этих компенсирующих и рекомбинационных центров, так и с неоднородностью их распределения в плоскости *p–n*-перехода. Природа микро- и макропроцессов, ответственных за возникновение каждой отдельной особенности ВАХ, пока не ясна в деталях. Однако резкие срывы напряжения в хорошо определенных точках ВАХ и петли

гистерезиса свидетельствуют о реализации своеобразной положительной обратной связи между соседними микро- и нанофрагментами кристалла в области *p–n*-перехода в условиях протекания прямого тока. Эти фрагменты должны иметь различную, но определенную устойчивую атомную архитектуру, включающую один или несколько дефектов с глубокими уровнями.

Из разнообразных возможных практических приложений эффектов, наблюдаемых на прямой ветви низкотемпературных ВАХ, отметим следующие. 1) Они могут стать основой для разработки нового чувствительного метода выявления и исследования особенностей структуры кристалла в области *p–n*-переходов кремниевых приборов, в т. ч. имеющих предельно малую площадь. 2) Их можно положить в основу разработки новых предельно миниатюрных дозиметров радиации. 3) На их основе можно разработать конструкцию ячейки памяти с несколькими устойчивыми состояниями, которая будет запоминать больше одного бита информации. 4) Они указывают на возможность создания двухмерной активной среды в виде *p–n*-перехода макроскопической площади, находящегося вблизи порога переключения между устойчивыми гистерезисными состояниями ВАХ; в такой среде могут распространяться незатухающие двухмерные «волны переключения» из одного устойчивого состояния в другое, подобные одномерным волнам передачи импульса возбуждения по нерву.

1.6. ПОСЛЕДСТВИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Многие из представленных выше результатов наших исследований дефектов структуры в объеме монокристаллов кремния были впоследствии подтверждены в многочисленных экспериментах, выполненных в других лабораториях. В частности, обнаруженные люминесцирующие радиационные дефекты наблюдались в США [25, 26], затем в Англии [27], в Москве (ФИАН, ГИРЕДМЕТ) [28], в Новосибирске (Институт физики полупроводников СО АН СССР) [29] и в других лабораториях разных стран. Исследование этих дефектов продолжается до настоящего времени и развивается с использованием последних достижений экспериментальной техники (см., например, из последних работ: [30] – Германия, [31] – Япония, [32] – Англия, [33] – Италия, [34] – Южная Африка). Обнаруживаются новые излучающие дефекты кристаллов кремния, в состав которых входят атомы различных элементов, уточняется атомная архитектура каждого известного дефекта, а также свойства индивидуальных электронных и колебательных состояний. В последнее время мы лишь с удовлетворением отмечаем результаты этих исследований, не принимая в них непосредственного участия, поскольку наши научные интересы на определенном этапе работы сместились в сторону изучения особенностей структуры поверхности монокристаллов кремния (см. раздел 2). Однако по-прежнему особый интерес у нас вызывает прогресс в исследовании «наших» дефектов, а именно – включенных в таблицу. Наиболее известным из них, отмеченным в п. 1.3, посвящены уже десятки статей в авторитетнейших научных журналах, но свойства большинства пока изучены мало, о чем свидетельствует пустота или малое содержание многих ячеек в графах таблицы, что соответствует современному положению дел.

Большинство новых практических предложений, отмеченных в подразделах 1.4 и 1.5, еще, вероятно, не реализовано. Однако предложение 1.4.1 – «Радиационно-

люминесцентный метод определения примесного и дефектного состава монокристаллов кремния» уже активно изучается и, по-видимому, уже используется в современной технике, о чем свидетельствует содержание работ [31, 35, 36]. В них изучались и анализировались некоторые аспекты методики определения концентрации атомов углерода в монокристаллах кремния путем измерения интенсивности линии 970 мэВ в спектрах низкотемпературной люминесценции облученных кристаллов кремния. Подтверждено, что по чувствительности данный метод существенно превосходит известный стандартный метод, основанный на анализе особенностей спектра поглощения кремния в дальней ИК-области спектра.

2. МИКРО- И НАНОРЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Поверхность идеального монокристалла можно рассматривать как своеобразную двухмерную среду, в которой могут существовать одно-, двух- и трехмерные микрообъекты с определенной атомной структурой, включающие как атомы основного кристалла, так и атомы других элементов. Как отмечено во введении, современная тенденция миниатюризации изделий, прежде всего – электронных, повышает актуальность изучения физико-химических свойств поверхности монокристаллов кремния – перспективной нанотехнологической среды, а также свойств отдельных поверхностных микро- и нанообъектов [1]. Очевидно, что атомная структура поверхности в значительной мере определяется совершенством объема кристалла вблизи поверхности. Понимание этого было одним из стимулов в исследованиях объемных дефектов кристаллов кремния, описанных в разделе 1. Уже в ходе этих исследований определилось наше стремление принять участие в изучении поверхности кристаллов, начался отбор наиболее эффективных экспериментальных методик, доступных в реализации в наших конкретных условиях. Например, были предприняты попытки обнаружить детали в спектрах люминесценции и фотопроводимости монокристаллов кремния, связанные с оптической активностью отдельных особенностей структуры поверхности. Эти попытки не увенчались заметным успехом: искомые четкие детали в виде узких линий или резких порогов в спектрах не были обнаружены при всех видах возбуждения кристаллов, во всех доступных диапазонах длин волн излучения и температур, при различных видах обработки поверхности. Сверх наблюдавшегося ранее излучения объема регистрировалась лишь слабая эмиссия с широкими спектральными полосами, в т. ч. в видимой области. В то же время результаты измерения времени жизни неравновесных электронов и дырок вблизи поверхности (в опытах по импульсной фотопроводимости и по избыточной инжекционной проводимости p–n-переходов) свидетельствовали о том, что эти результаты практически полностью определяются безызлучательной рекомбинацией как на поверхности, так и в объеме кристалла кремния.

Несмотря на большое практическое значение, центры безызлучательной рекомбинации в объеме и на поверхности кристаллов кремния были и остаются до настоящего времени наименее изученными особенностями структуры

15. Зак. 2459.

данного кристалла. Несомненным является только то, что эти центры глубокие. Это затрудняет их теоретическое изучение, а недостаточная оптическая активность затрудняет экспериментальное исследование. Интересно отметить, что большинство выводов наиболее развитых теорий глубоких центров в полупроводниках сопоставляется, как правило, со свойствами дефектов структуры в кристаллах типа $A^3 B^5$ и $A^2 B^6$, а не в более «простых», типа алмаза (см., например, обзоры [4, 5]).

Поверхность монокристалла как объект исследования привлекает нас еще и потому, что делает возможным более активное участие экспериментатора в формировании ее атомной структуры, чем это допускает объем кристалла. А изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) в 1982 г. открыло реальную возможность изучать и формировать структуру поверхности с предельной – атомной точностью, что также исключено в работе с объемом. Как показано в подразделе 2.6, эта возможность в какой-то мере была реализована и в наших исследованиях поверхности.

2.1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные методы исследования поверхности кристаллов весьма разнообразны (см., например, [37, 38]). Поверхность монокристаллов кремния изучалась и изучается всеми известными методами, вероятно, наиболее тщательно, поскольку ее физические и химические свойства решающим образом влияют на характеристики большинства современных электронных приборов и будут определять характеристики сверхминиатюрных приборов следующих поколений [1]. В наших исследованиях поверхности монокристаллов кремния внимание сконцентрировано на важных, но недостаточно изученных особенностях процессов направленного и спонтанного формирования поверхностных микро- и нанообъектов в химически активных средах, таких как жидкости, газы, атомные, ионные и молекулярные пучки в вакууме, низкотемпературная плазма, в т. ч. в условиях локальной зондовой активации. Причем особое значение придается исследованию предельно неравновесных низкотемпературных физико-химических процессов, в которых предельно ограничена деструкция формирующихся нанообъектов за счет поверхностной и объемной тепловой миграции атомов.

Одним из таких процессов является низкотемпературное химическое растворение в жидкостях, изучению которого мы уделяем большое внимание. Он позволяет формировать как совершенные поверхности, так и отдельные нанообъекты на ней путем удаления «лишних» атомов кремния вокруг формируемого объекта. Однако результаты растворения (результирующая наноморфология, локальные физические и химические свойства поверхности) сильно зависят от многих факторов. Выявление этих зависимостей – цель наших исследований в данной части работы. Причем объектами изучения являются одновременно и свойства результирующей поверхности, и процесс растворения. Основной экспериментальный метод исследования – микроскопия: оптическая, электронная, туннельная.

2.2. ПРОБЛЕМА ФОРМИРОВАНИЯ ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

В нашей концепции разработки рациональной технологии изготовления отдельных наноприборов и их упорядоченных комплексов в будущих сложных устройствах важное место занимает предложение использовать в качестве базовой нанотехнологической среды поверхность совершенных монокристаллов. По-нашему мнению, отнюдь не общепринятому, поверхность именно монокристаллов является наиболее перспективной исходной двухмерной средой, которая позволяет обеспечить предельную (атомную) точность при формировании на ней как отдельных наноприборов, так и при их сборке в упорядоченные множества в функциональных узлах сложных устройств [1]. Это обусловлено принципиальной возможностью реализовать естественную двухмерную пространственную периодичность атомной структуры поверхности кристалла. Ориентирующее влияние этой периодичности будет определять точность атомной сборки наноприборов на такой поверхности. По существу, базовая нанотехнологическая поверхность (БНП) рассматриваемого типа – это поверхность монокристалла, точно кристаллографически ориентированная на макроплощади (порядка 1 мм^2 и более). Следовательно, одна из основных задач при разработке способов формирования нанообъектов с заданной атомной структурой – научиться получать бездефектные «атомногладкие» БНП. Можно утверждать, что формирование таких поверхностей будет одним из ключевых этапов в перспективных технологиях создания многоэлементных наноустройств (например, цифровых процессоров, запоминающих устройств) с предельно высоким уровнем интеграции.

Анализ показывает, что по совокупности физико-химических свойств кристаллы кремния являются весьма перспективным материалом для решения многих нанотехнологических проблем. В частности, энергия связи атомов в кристаллах кремния достаточно велика (около 500 кДж/моль), что обеспечивает потенциальную стабильность структуры малоатомных нанообъектов в приповерхностной области кристалла, достаточную для надежной эксплуатации приборов в течение сотен лет при комнатной температуре. Ковалентный характер химических связей между атомами обусловливает локальную анизотропию физических и химических свойств, что способствует пространственной самоорганизации атомов при формировании наноструктур.

Значительная часть наших новых экспериментальных результатов связана с изучением способов формирования совершенных БНП при низкотемпературном травлении кристаллов кремния в жидких растворах. Анализ опубликованных работ и результаты собственных опытов по обработке поверхности монокристаллов кремния в химически активных газах, жидкостях и в низкотемпературной плазме показал, что жидкостное растворение является одним из наиболее перспективных технологических процессов, позволяющих обеспечить получение бездефектных «атомногладких» поверхностей. В частности, только в этих условиях возможно «самоформирование» кристаллографически точно ориентированной поверхности за счет первоочередного растворения дефектных (разориентированных и примесных) элементов исходного микро- и нанорельефа. Очевидно, что совершенство

структуры объема исходного кристалла будет существенно влиять на особенности процесса самоформирования БНП и нанообъектов на ней. Альтернативный процесс низкотемпературной эпитаксии, вероятно, будет иметь меньшее значение в решении проблемы получения БНП.

Мы изучали химическое травление совершенных монокристаллов кремния в щелочных и кислотных растворах. К настоящему времени химические и физические аспекты этого процесса исследованы недостаточно, несмотря на его довольно широкое применение в технологии микроэлектроники с эмпирически подобранными режимами для различных этапов производства современных полупроводниковых приборов. Существующие кинематические и молекулярные теории растворения монокристаллов недостаточно адекватно описывают этот процесс (см., например, обзор [39], после опубликования которого о получении важных новых результатов не сообщалось). Результаты экспериментальных исследований растворения монокристаллов кремния противоречивы и трудновоспроизводимы в деталях. Например, в работах [40–43] в щелочных растворах в идентичных, по описанию, экспериментальных условиях наблюдалось самоформирование микроплоскостей с различной кристаллографической ориентацией.

В наших опытах с помощью оптической, электронной и зондовой микроскопии изучались особенности формирования нанорельефа поверхностей высокосовершенных монокристаллов кремния в зависимости от кристаллографической ориентации исходной поверхности, от состава и температуры раствора, от формы маски на исследуемой поверхности. Для проведения этих многосторонних экспериментальных исследований была разработана и освоена технология изготовления исходных образцов монокристаллического кремния в виде сфер с любыми значениями диаметров из диапазона 0,1–10 мм, а также в виде пластин площадью 1–100 мм^2 с любой кристаллографической ориентацией плоских поверхностей. Освоена лабораторная технология синтеза на поверхности образцов защитных слоев оксида и нитрида кремния, а также микрофотолитографическая методика формирования на основе этих слоев защитных масок специальной формы. С целью экономии материалов все экспериментальное оборудование, включая оригинальную установку для проекционной фотолитографии, было приспособлено для работы с плоскими образцами кремния малой площади (< 10×10 мм^2). Были разработаны оригинальные рисунки тестовых масок, позволяющие в одном опыте выявить различные особенности самоформирования рельефа поверхности кристалла при растворении. Эти рисунки переводились в изображения проекционных фотошаблонов с помощью генератора изображений, модернизированного силами сотрудников СФХП (с механикой от прибора типа ЭМ-559, с оригинальной управляющей электроникой и программным обеспечением управляющего компьютера типа IBM-PC). С целью определения кристаллографической ориентации отдельных элементов микрорельефа (плоскостей, ребер), самосформированных в процессе растворения, оптический и растровый электронный микроскопы были оснащены оригинальными гониометрами собственной конструкции и изготовления.

В ряде работ мы выявили некоторые неизвестные ранее особенности травления монокристаллов кремния в наиболее важных для практики щелочных и кислотных растворах. В опытах по травлению монокристаллических сфер были

определены зависимости кристаллографического направления, соответствующего максимальной скорости травления, от состава и температуры водных растворов КОН – одного из основных анизотропных травителей кремния [44]. Экспериментальной особенностью этих опытов было использование сферических образцов малого диаметра (менее 1 мм). В результате глубокого травления образцы превращались в простые многогранники, грани которых представляли собой плоскости с определенной однотипной кристаллографической ориентацией, для которой характерна максимальная скорость растворения в данных определенных условиях эксперимента. На рис. 8 показаны примеры «конечных» фигур растворения сферических образцов, самоформирующихся при различных температурах и концентрациях раствора. Видно, что в указанном диапазоне условий травления форма образцов изменяется от тетрагексаэдра [100] к ромбододекаэдру [110] в соответствии с изменением кристаллографической ориентации самоформирующихся граней. Для всех плоскостей определены скорости и энергии активации растворения. Последние оказались одинаковыми во всех опытах (14,3 ± 0,5 ккал/моль) и близки к величине, определенной в независимых опытах на плоских образцах с ориентацией поверхности [110]. Попытки объяснить наблюдаемые закономерности с помощью существующей квазимикроскопической модели растворения не увенчались успехом. В этой модели предполагается, что самоформирующиеся макроплоскости состоят из микропирамид или микротеррас, ограненных малоиндексными «равновесными» микроплоскостями нескольких типов (в нашем случае – [100] и [111]), скорости растворения которых фиксированы и известны из опытов на плоских образцах соответствующих ориентаций. Для согласования наших экспериментальных результатов с выводами данной интересной модели мы предложили ее модернизировать путем введения зависимости скорости растворения микроплоскостей от их размеров. Как было показано нами, такая зависимость, усложненная дополнительными факторами, действительно существует. Наблюдаемый с помощью оптического микроскопа микрорельеф самосформированных макрограней был очень сложен («изотропен»), в нем трудно было выделить микроучастки с определенной геометрией.

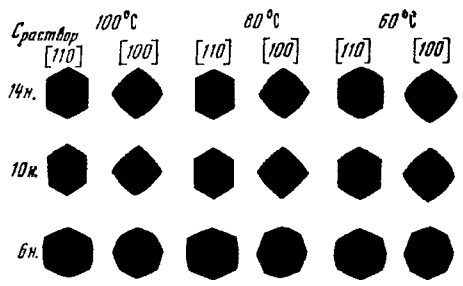


Рис. 8. Пары теневых проекций в направлениях [110] и [100] «конечных» фигур растворения в водных растворах КОН с концентрациями 6, 10 и 14 М при температурах 60, 80 и 100 °С; ×25 (из [44])

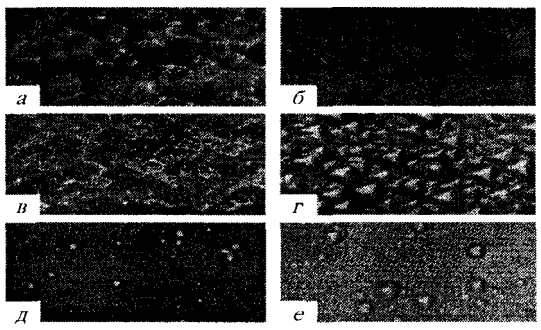


Рис. 9. Микрорельеф поверхностей кремния [001] – слева и [111] – справа, обработанных в водных растворах HF с различными окислителями: *а, б* – изотропный ($LiNO_3$); *в, г* – кристаллографический (Br_2); *д, е* – дефектно-контрастный (CrO_3); ×100 (из [48])

В дальнейшем в большой серии опытов со сферическими и плоскими образцами выяснялись основные закономерности в зависимостях характера рельефа травленых поверхностей от состава травителей и условий растворения [45–48]. На рис. 9 показаны примеры типов микрорельефа поверхностей, с ориентацией [001] и [111], обработанных в кислотных травителях различного состава. Были выделены 4 основных типа микрорельефа в соответствии с размером и формой микродеталей, наблюдаемых с помощью оптического микроскопа: гладкий, изотропный, кристаллографический и дефектно-контрастный. В гладком рельефе размер микродеталей существенно меньше длины волны света; изотропный образован микродеталями неопределенной формы; микродетали кристаллографического рельефа имеют определенную форму, связанную с симметрией кристалла; дефектно-контрастный микрорельеф содержит фигуры травления в виде ямок или холмиков своеобразной формы, которые связаны с наличием определенных микродефектов в объеме или на внешней поверхности стравленного слоя кристалла.

Тип формирующегося микрорельефа в кислотных травителях зависит от сорта окислителя, относительного содержания компонентов раствора и кристаллографической ориентации исходной поверхности. На рис. 10 представлены исследованные области концентраций в системе $HF–CrO_3–H_2O$, дающей микрорельеф различных типов на поверхности [001] и [111]. Зависимость типа микрорельефа, формирующегося в таких травителях, от кристаллографической ориентации плоскостей проиллюстрирована на рис. 11. В этих опытах на сферических образцах диаметром 8 мм при травлении на малую глубину наблюдались удивительно резкие границы (шириной порядка 5°) между угловыми зонами ориентаций плоскостей, на которых формировались различные типы микрорельефа.

Все типы микрорельефа поверхности монокристаллов кремния имеют практическое значение. В частности, они формируются на различных этапах изготовления кремниевых приборов. Например, кристаллографический микрорельеф необходим для ориентации кристаллов методом световых рефлексов при резке по кристаллографически определенным плоскостям (именно этот метод ориентации кристаллов кремния используется в наших работах на этапе изготовления образцов). Гладкие плоскости формируются на всех финишных этапах подготовки

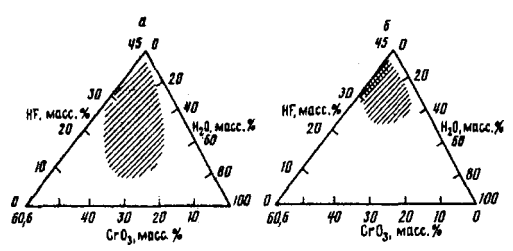


Рис. 10. Зависимость рельефа поверхностей [100] – *а* и [111] – *б* от состава травителя системы $HF–CrO_3–H_2O$; не заштрихованная часть – гладкий и дефектно-контрастный микрорельеф, штриховка правая – изотропный, штриховка левая – кристаллографический (из [48])

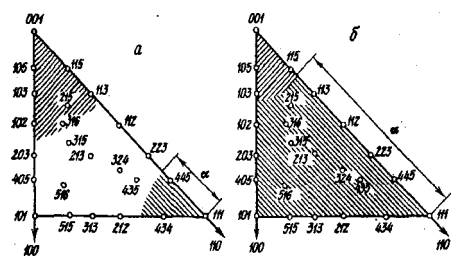


Рис. 11. Неэквивалентные участки гномонических проекций двух кристаллов кремния, обработанных в растворах $HF–CrO_3–H_2O$ = 8:50:42 (*а*) и 44:1,4:54,6 вес. % (*б*); штриховка правая – изотропный, штриховка левая – дефектно-контрастный, без штриховки – гладкий рельеф (из [46])

поверхности пластин кремния к основным планарным процессам (эпитаксия, диффузия, имплантация и пр.). Изотропный рельеф эффективен при реализации процесса гетерирования (удаления) дефектов и примесей из приповерхностного слоя кристалла. Формирование дефектно-контрастного микрорельефа является основой реализации «металлографического» метода обнаружения и исследования микродефектов в объеме и на поверхности монокристаллов кремния. Этот способ был объектом нашего особого внимания и будет отдельно рассмотрен в подразделе 2.3.

Отметим, что выявленные эмпирические закономерности в процессе самоформирования рельефа поверхностей кристалла кремния в жидких растворах пока не имеют удовлетворительного объяснения на атомно-молекулярном уровне. Неясна природа элементарных стадий химической реакции удаления атомов кремния из различных неэквивалентных позиций на поверхности кристалла. Мы полагаем, что именно анализ особенностей результирующего нанорельефа, сформированного в различных контролируемых условиях растворения, может стать одним из наиболее информативных методов выяснения механизма данной реакции.

2.3. ВЫЯВЛЕНИЕ МИКРОДЕФЕКТОВ

Металлографический метод выявления дефектов структуры кристаллов известен давно [39, 49]. Его сущность заключается в формировании дефектно-контрастного рельефа поверхности кристалла в результате растворения в специальных дефектно-контрастных травителях с последующим микроскопическим анализом рельефа. Отличие таких травителей заключается в том, что каждый дефект структуры кристалла, бывший в стравленном слое или на его внешней поверхности, оставляет след на результирующей поверхности в виде локальной особенности рельефа – холмика или ямки своеобразной формы. Размер этих следов может существенно превышать размер дефектов структуры кристалла, их породивших, и они надежно выявляются с помощью оптического микроскопа. В результате дефектно-контрастного травления происходит «увеличение изображения» дефектов.

Этот метод широко применяется при определении совершенства и кристаллов кремния [3, 49]. До настоящего времени он является основным наиболее чувствительным и широко используемым методом выявления ростовых и технологических микродефектов – своеобразных локальных нарушений структуры кристаллов кремния, имеющих «мезоскопические» размеры (десятки нанометров). Многие из таких дефектов электрически активны и способны существенно ухудшать свойства электронных приборов. Они обнаруживаются в объеме кристалла также по поглощению и рассеянию ИК-излучения и электронно-микроскопически в тонких слоях кристалла. Их атомная структура в деталях не известна, но совокупность сведений говорит о том, что они представляют собой следующие образования: петли дислокаций, комплексы вакансий и междоузельных атомов кремния, преципитаты атомов кислорода и углерода, дефекты упаковки различных типов, комбинации этих образований. Можно утверждать, что к микродефектам малого размера относятся также некоторые из «наших» люминесцирующих дефектов,

приведенных выше в таблице («+» в графе T), которые могут формироваться без облучения в результате термообработки (термодефекты).

Все сказанное свидетельствует об актуальности изучения процесса дефектно-контрастного травления кристаллов кремния. Природа этого процесса малопонятна, но ее знание необходимо как для совершенствования металлографического метода изучения структуры кристалла (в направлении уменьшения размеров выявляемых дефектов до атомного), так и для разработки способов получения бездефектных (атомногладких) поверхностей типа БНП. В наших опытах с кислотными растворителями большое внимание было уделено изучению растворов системы $HF–CrO_3–H_2O$, в которой имеются наиболее известные и применяемые на практике дефектно-контрастные травители. Особенности травления кремния в растворах именно этой системы изучались в работах [45–48] и частично отражены на рис. 10, 11. Новинкой в технике эксперимента было использование моделей дефектов в виде различных искусственных элементов рельефа, сформированных на исходной поверхности с помощью химического маскирования. Одна из разработанных и изготовленных нами масок изображена на рис. 12. С их помощью на исследуемой поверхности создавался мелкий рельеф (с глубиной порядка 1 мкм) заданной формы, моделирующий начальные стадии формирования дефектных ямок и холмиков. После удаления маски такая поверхность растворялась в несколько этапов в исследуемом дефектно-контрастном травителе. На каждом этапе микроскопически изучалась форма элементов модельного рельефа (выступов, впадин, ступеней), анализировались ее изменения от этапа к этапу.

В травителях различного состава изучаемой системы характер этих изменений был различен: наблюдалось как исчезновение (выглаживание) исходного рельефа, так и обострение формы (увеличение крутизны ступеней, увеличение высоты и ширины выступов, углубление и расширение впадин) при травлении на глубину до 100 мкм, существенно превышающую размер исходных «дефектов» поверхности. В последнем случае говорят об «эффекте памяти травления». Такие «обостряющие» («запоминающие») травители наиболее эффективно выявляли микродефекты в реальных кристаллах, что свидетельствовало об эффективности применяемого метода моделирования дефектов. Причем в экспериментах на поверхности [001] при растворении в некоторых из эффективных травителей наблюдалось характерное различие в форме результирующих следов выявленных микрообъектов (как на рис. 9, *д*, где видны следы круглой и тетрагональной формы). Есть основания полагать, что это различие связано с различием атомных структур выявленных дефектов и о способности травителя проявлять это различие в особенностях формы результирующих следов.

С целью выяснения природы эффекта «обострения» рельефа (эффекта памяти травления) была разработана оригинальная математическая кинематическая модель (алгоритм) эволюции формы элементов рельефа поверхности монокристаллов кремния при растворении. Она основана на локально-круговой интерполяции (ЛКИ) формы поверхности и учитывает зависимость скорости растворения от локальных особенностей формы рельефа. В ЭВМ-экспериментах с ЛКИ-моделью было показано, что обострение рельефа может быть реализовано при некоторых

специфических зависимостях скорости растворения от локальной кривизны поверхности. Атомно-молекулярная природа этого эффекта пока не ясна.

Практическим следствием данных исследований была разработка нескольких оригинальных составов травителей кремния, предназначенных для выявления микродефектов, полировки, определения кристаллографической ориентации поверхности (А. с. СССР № 1079111, 1106356, 1116917, 1119538, 1136680, 1178268, 1367568). Часть этих новых разработок была использована при совершенствовании технологии производства интегральных схем на предприятиях электронной промышленности [50–52]. Некоторые детали данной части работы не были опубликованы, но содержатся в Отчете о НИР (№ г. р. 01860067258, Минск, БГУ, 1990. 29 с.).

2.4. АНИЗОТРОПНОЕ РАСТВОРЕНИЕ

Анизотропия процесса растворения кристалла обычно характеризуется разностью скоростей травления поверхностей, имеющих различную неэквивалентную кристаллографическую ориентацию. По отношению к монокристаллам кремния наиболее анизотропными являются щелочные травители, в частности водные растворы гидрооксидов щелочных металлов. Пример такой анизотропии показан на рис. 8. В последнее время анизотропное растворение кремния широко применяется при формировании структур микросенсоров различных типов, преимущественно в микромеханических устройствах типа акселерометров и датчиков давления (см., например, [53] и статьи в каждом выпуске международного журнала «Sensors and Actuators»). Стремление к миниатюризации таких устройств, к их предельной чувствительности и воспроизводимости параметров требует точного контроля формы и рельефа поверхностей микродеталей, изготавливаемых в большинстве случаев методом анизотропного растворения в сочетании с химическим маскированием. Как отмечено в п. 2.1, анизотропное растворение является одним из наиболее перспективных нанотехнологических процессов. Его современное понимание и описание находится в основном на макроскопическом «химико-кинематическом» уровне, сущность которого заключается в рассмотрении лишь нормальных скоростей растворения поверхностей с различной кристаллографической ориентацией [39]. Такие теории растворения не способны объяснить многие наблюдаемые особенности анизотропного растворения монокристаллов кремния.

В данной части нашей работы ставилась задача выявления основных особенностей формирования при растворении рельефа поверхностей [001] и [111] кристаллов кремния, в т. ч. при химическом маскировании. Преимущественно изучался процесс травления в водных растворах гидрооксидов различных щелочных металлов различного состава при различных температурах. Влияние маскирования изучалось с помощью защитных слоев оксида или нитрида кремния, имеющих оригинальную форму типа показанной на рис. 12. Такая форма позволяла в одном опыте выявить зависимость характера самоформирования рельефа поверхности кристалла вблизи элементов маски от их формы и размеров, от их кристаллографической ориентации и взаимного расположения. После растворения результирующий рельеф изучался с помощью оптического и сканирующего электронного

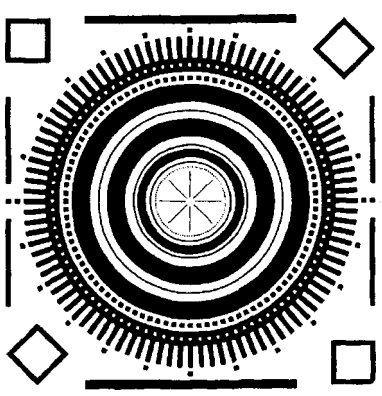


Рис. 12. Маска «Круг-2». ×100

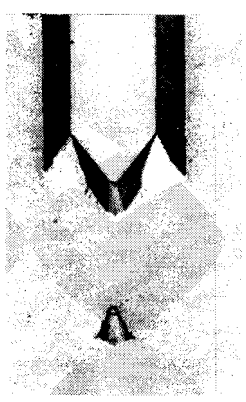


Рис. 13. Электронная микрофотография участка поверхности [001] вблизи конца прямоугольного луча с ориентацией [110] маски «Круг-2»; раствор КОН–H_2O; ×2000

микроскопов, оборудованных гониометрами. Определялась кристаллографическая ориентация самосформированных микрограней, особенности их формы и рельефа.

На рис. 13 показан пример рельефа, самоформирующегося на поверхности [001] вблизи одного из элементов маски, изображенной на рис. 12, в результате травления в водном растворе КОН, в одном из режимов. В рельефе различаются 6 типов микроплоскостей, самосформированных в данном режиме растворения вблизи конкретного элемента маски. Кристаллографическая ориентация таких микроплоскостей, их форма, размер и характер рельефа, а также нормальная скорость растворения закономерно зависят от состава и температуры растворителя, от формы и ориентации соседних элементов маски, от кристаллографической ориентации исходной поверхности. В большей части наших экспериментов такие закономерности определялись в отношении к поверхности [001] и к водным растворам КОН.

Основным результатом этих исследований является подтверждение существования предполагавшейся нами ранее зависимости свойств самоформирующихся микрограней в рельефе от условий на их границах. Эта зависимость должна быть включена в новые более адекватные кинематические теории растворения кристаллов. К практическим результатам можно отнести разработку технологии формирования кремниевых монокристаллических зондов для датчиков сканирующих туннельных и атомно-силовых микроскопов (рис. 14), выделение режимов растворения, в которых формируются наиболее совершенные поверхности типа [111] и [100], а также разработку технологии формирования структуры кремниевых химических микросенсоров (см. п. 2.5). Часть результатов этих исследований опубликована [54–57].

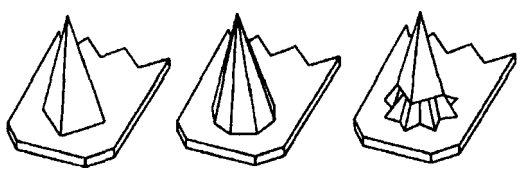


Рис. 14. Формы монокристаллических кремниевых зондов для СТМ и АСМ, сформированные методом анизотропного растворения (из [57])

2.5. ПОВЕРХНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Одним из прикладных ориентиров в исследованиях сектора физико-химии поверхности является разработка твердотельных газовых сенсоров и газоанализаторов. Принцип их функционирования основан на регистрации изменений физических характеристик поверхности твердых тел при адсорбции и десорбции молекул анализируемых газов. Перспективность этих новых приборов обусловлена потенциальной возможностью создания анализаторов химического состава газов и жидкостей, сочетающих высокую чувствительность и селективность (до идентификации одиночных молекул) с исключительно малыми габаритами (меньше микрометра) и энергопотреблением (доли милливатта). В настоящее время во многих лабораториях развитых стран проводятся исследования газовых сенсоров преимущественно с чувствительными элементами (ЧЭ) на основе различных полупроводников. Создаются и поступают на рынок малогабаритные индикаторы газов, предназначенные для решения некоторых частных газоаналитических задач. Однако по воспроизводимости показаний, селективности, универсальности, по ресурсу работы эти новые приборы пока уступают известным лабораторным средствам газового анализа, таким как хроматографы, оптические и масс-спектрометры. Это обусловлено недостаточной изученностью сложных атомно-молекулярных процессов, происходящих на поверхности полупроводниковых ЧЭ, а также технологическими трудностями получения воспроизводимых физико-химических характеристик поверхности полупроводниковых ЧЭ.

В нашей концепции разработки эффективных полупроводниковых газовых сенсоров (ПГС) и газоанализаторов (ПГА) важное место занимает предложение использовать в качестве базового материала для ПГС предельно совершенные монокристаллы полупроводника, для которых характерна высокая стабильность и воспроизводимость свойств объема. Естественно, что в качестве такого материала нами выбран монокристаллический кремний, а основным объектом исследований, определяющим свойства кремниевых ПГС и ПГА, стала его поверхность – чувствительная поверхность газового сенсора.

Первые экспериментальные исследования в рассматриваемом направлении были связаны с созданием чувствительных кремниевых сенсоров, предназначенных для диагностики разреженных потоков нейтральных атомов и молекул в вакууме. С целью изучения особенностей физико-химических процессов на поверхности кремния при ее взаимодействии с различными атомами и молекулами нами была разработана и изготовлена оригинальная сверхвысоковакуумная экспериментальная установка, позволяющая проводить исследования поверхности в безмасляном вакууме до 10^{-9} Па. В вакуумной камере установки были размещены оригинальные источники и формирователи потоков разреженных газов, газовые датчики для независимого контроля состава и интенсивности потоков (масс-спектрометр, конденсационные мишени, оригинальные высокочувствительные термоэмиссионный (А. с. СССР № 989339) и термоионизационный (А. с. СССР № 1500892) сенсоры атомов металлов). В опытах изучались особенности кинетики изменения поверхностной электропроводности образцов монокристаллического кремния при постоянной и импульсной экспозиции поверхности потоками атомов и молекул, при различных описанных выше способах формирования структуры поверхности образцов. Анализ

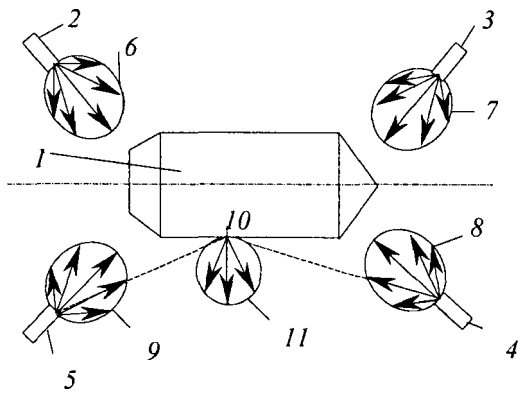


Рис. 15. Схема системы внешнего контроля герметичности космического аппарата: *1* – аппарат; *2–5* – газовые сенсоры; *6–9* – индикатрисы чувствительности сенсоров; *10* – место негерметичности; *11* – индикатриса рассеяния молекул в вакуум

массива экспериментальных данных позволял делать выводы об особенностях физико-химических процессов на поверхностях кристалла, об их атомной структуре и о наиболее рациональной конструкции газовых сенсоров резисторного типа, в которых первичным сигналом является изменение электропроводности.

В частности, было проведено исследование адсорбции атомов щелочных металлов в вакууме на поверхностях кремния, покрытых слоем естественного оксида. В результате были выявлены основные стадии формирования адсорбционных центров на основе одиночных атомов металла и определен механизм изменения поверхностной электропроводности при адсорбции.

Практическим результатом этих исследований стала разработка конструкций и микроэлектронной технологии изготовления оригинальных кремниевых газовых сенсоров (А. с. СССР № 123817 и № 930092), приспособленных для работы в вакууме. На основе этих сенсоров силами сотрудников СФХП были созданы оригинальные газоаналитические системы, предназначенные для диагностики разреженных атомных и молекулярных потоков в вакууме, которые могут использоваться для решения ряда научных и технических задач в космонавтике. Например, была разработана, изготовлена и принята в эксплуатацию в НПО «Энергия» им. С. П. Королева система контроля герметичности теплотранспортных модулей космических ядерных энергетических установок, превосходящая по чувствительности и пространственной разрешающей способности все известные ранее средства измерений. За эту работу ряд сотрудников СФХП в 1987 г. был удостоен премии Совета Министров СССР.

Сделано предложение об использовании разработанных вакуумных газовых сенсоров при создании оригинальных систем внешнего контроля герметичности космических аппаратов. Они смогут определять с высокой чувствительностью и точностью местоположение на поверхности объекта микротечей технологических газов и жидкостей. Принцип работы предлагаемых систем основан на компьютерном анализе сигналов комплекта газовых сенсоров, размещенных вокруг контролируемого аппарата в вакууме, каждый из которых характеризуется известной индикатрисой чувствительности (рис. 15). Подобные газоаналитические системы могут также стать эффективным средством решения актуальных экологических задач, связанных с контролем молекулярного «мусора» в ближнем космосе. Результаты данной адсорбционно-сенсорной части наших исследований поверхности монокристаллов кремния и описания соответствующих технических разработок опубликованы [58–65], а также содержатся в ряде отчетов о НИР, имеющихся в фонде БГУ.

В последнее время в СФХП начаты исследования, направленные на разработку кремниевых газовых сенсоров и газоанализаторов, предназначенных для обнаружения и идентификации примесей различных газов в нормальной атмосфере. Рассматриваются перспективные принципы функционирования таких приборов. Осваиваются новые методы исследования тонкой структуры поверхности монокристаллов кремния, находящихся в атмосфере. В частности, начаты эксперименты по термодесорбционной спектроскопии поверхности кристалла и проводятся испытания газовых сенсоров, функционирование которых основано на эффектах, связанных с термодесорбцией анализируемых молекул с поверхности кристалла [66].

2.6. СТМ-МИКРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

С целью улучшения пространственного разрешения при исследовании атомной и электронной структуры поверхности монокристаллического кремния в СФХП была разработана конструкция и был изготовлен сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), позволяющий изучать нанорельеф поверхности образцов с субангстремным разрешением в широком диапазоне экспериментальных условий: в вакууме до 10^{-8} Па, в контролируемой газовой среде, непосредственно при экспозиции изучаемой поверхности атомами, молекулами, ионами. Прибор позволял также осуществлять локальную туннельную спектроскопию поверхности (снятие ВАХ зазора между вершиной зонда и исследуемой поверхностью) и проводить опыты по локальной зондовой электрополевой модификации структуры поверхности. Причем все основные узлы прибора – кремниевые и вольфрамовые зонды, оригинальные пьезодвигатели зонда и образца, вакуумная камера, источники частиц, электронные блоки, предназначенные для управления двигателями и для преобразования зондового сигнала, а также программы для управляющего компьютера типа IBM PC – были разработаны, изготовлены и написаны сотрудниками сектора.

Одними из первых объектов СТМ-исследования были малоатомные кластеры на поверхности монокристаллов кремния, сформированные на основе адсорбированных в вакууме одиночных атомов металлов. Такие «одноатомные» кластеры интересны и в теоретическом, и в прикладном отношении. К настоящему времени индивидуальные физико-химические характеристики этих своеобразных особенностей структуры поверхности кристалла, такие как геометрия (расположение отдельных атомов, входящих в состав кластера), электронный и колебательный спектр, энергия образования и диссоциации, не изучены с необходимой полнотой ни экспериментально, ни теоретически. Прикладной интерес к этим объектам обусловлен тем, что их можно рассматривать как пример предельно миниатюрных «деталей», на основе которых могут быть созданы сложные наноприборы. В частности, они могли бы выполнять функции ячеек памяти в запоминающих устройствах (ЗУ) с постоянной или реверсивной записью/считыванием информации [67].

В наших опытах изучались преимущественно калиевые «одноатомные» кластеры [68–70]. Одиночные атомы калия адсорбировались в вакууме на атомногладких поверхностях [111] кремния, сформированных в результате щелочного анизотропного травления в отобранных режимах (см. п. 2.4). Исходные поверхности были покрыты тонким туннельно-прозрачным слоем естественного оксида, не препят-

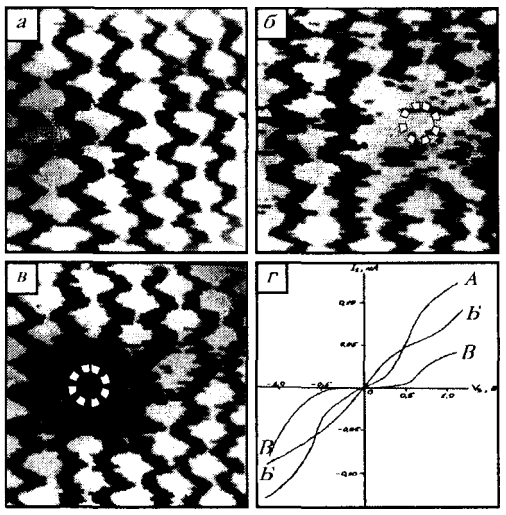


Рис. 16. СТМ-изображения участков поверхности [111] кремния: *а* – вдали от калиевых кластеров, *б* – с кластером в первом изомерном состоянии, *в* – с кластером во втором изомерном состоянии; *г* – локальные вольт-амперные характеристики: *А* – зонд над атомом кремния, *Б* – зонд над кластером в первом изомерном состоянии, *В* – зонд над кластером во втором изомерном состоянии (из [70])

ствовавшим СТМ-наблюдению верхнего слоя атомов кристалла. Очевидно, что в данных условиях формирования в структуру изучаемых калиевых кластеров входили атомы кремния и кислорода. На рис. 16, *а* показано СТМ-изображение участка исходной поверхности, снятое в одном из режимов с фиксированным туннельным зазором. Видна нереконструированная поверхностная структура [111] – 1×1, подтверждающая «идеальность» работы травителя как формирователя атомно-гладкой поверхности кристалла. Аналогичный участок поверхности, содержащий атом калия непосредственно после адсорбции, показан на рис. 16, *б*. Калиевый кластер виден как светлый участок, центрированный относительно одного из атомов кремния верхнего слоя поверхности с вероятным расположением атома калия над этим атомом кремния. Результат электрополевого воздействия на этот кластер импульсом положительного напряжения на зонде амплитудой 3,7 В длительностью 100 мкс показан на рис. 16, *в*. Результат воздействия – инвертирование контраста изображения кластера. Приложение импульса напряжения обратной полярности к «перестроенному» кластеру восстанавливало исходный контраст СТМ-изображения.

Результаты этих опытов позволили сделать следующие основные выводы о свойствах данных кластеров. Они могут существовать в двух изомерных структурных состояниях и возможны обратимые переходы между этими состояниями под влиянием электрического поля зонда. Было установлено, что СТМ-размер кластеров не превышает размера элементарной ячейки кристалла кремния и их атомная структура стабильна при комнатной температуре в обоих изомерных состояниях. Анализ формы локальных ВАХ, относящихся к изомерным состояниям кластера (рис. 16, *г*) показал, что в первом из них (кривая *Б*) эффективный электронный спектр участка поверхности с кластером непрерывен (металлоподобен) с достаточно высокой плотностью разрешенных уровней энергии вблизи уровня Ферми. Во втором изомерном структурном состоянии электронный спектр кластера имеет полупроводниковый характер с запрещенной зоной энергий шириной порядка 1,2 эВ, с уровнем Ферми в глубине этой зоны.

Данные свойства поверхностных калиевых кластеров позволяют рассматривать их как прототипы однобитных ячеек памяти для перспективных туннельно-токовых зондовых ЗУ с предельно высокой поверхностной плотностью размещения

информации. Одно- или многозондовые ЗУ с такими ячейками памяти на запоминающей поверхности смогут содержать до 10 терабайт информации на 1 см^2 [70].

В экспериментах последнего времени мы приступили к изучению обнаруженного нами эффекта электрополевого индуцирования локального СТМ-контраста на поверхностях монокристаллов кремния, покрытых тонкими слоями оксида, содержащими ионы водорода (протоны). Первые результаты [71–73] также указывают на перспективность использования таких поверхностей в зондовых ЗУ с туннельно-токовым принципом записи/считывания информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной обзорной статье приведены основные результаты исследования особенностей структуры объема и поверхности монокристаллов кремния, полученные сотрудниками сектора физико-химии поверхности НИИ ФХП БГУ за время их работы в Белгосуниверситете. Из новых результатов, относящихся к исследованию объема кристаллов, можно выделить обнаружение и исследование люминесцирующих дефектов структуры и предложение использовать их свойства в разработке нового радиационно-люминесцентного метода анализа примесного состава кристаллов кремния. Из результатов, относящихся к исследованию поверхности кристалла, – выяснение ряда неизвестных ранее особенностей формирования микро- и нанорельефа поверхности в процессе растворения кристалла и их использование при разработке миниатюрных кремниевых газовых сенсоров.

Важность изучаемых объектов и преимущественно экспериментальный характер исследований определяет характерные черты всей нашей работы. Одна из них состоит в том, что для получения принципиально новых научных и прикладных результатов на каждом этапе исследований требовалась разработка новых оригинальных приборов, устройств и экспериментальных установок, создание которых можно также считать заметным результатом.

В ходе выполнения исследований возникли новые интересные научные и прикладные вопросы и задачи, что также можно рассматривать как достижение. Например, актуальная проблема создания эффективных кремниевых генераторов ИК-излучения, в т. ч. ИК-лазеров, может быть решена путем использования рекомбинационного излучения, генерируемого «нашими» люминесцирующими дефектами структуры, такими, например, как 790, 970 и 1018 мэВ (см. таблицу). Для реализации этого предложения необходимо «всего лишь» исключить из объема кристалла кремния дефекты структуры, ответственные за безызлучательную рекомбинацию неравновесных электронов и дырок.

Актуальной задачей является также разработка способов направленного формирования в объеме и на поверхности кристалла атомно-молекулярных образований с двумя или с большим числом изомерных состояний, которые можно было бы использовать в качестве одно- или многобитовых ячеек памяти для запоминающих устройств с предельно высокой плотностью размещения информации. Чтобы решить эти и другие задачи требуется детально изучить неизвестные пока физические и химические свойства множества особенностей структуры объема и

поверхности монокристаллов кремния. Причем основным источником новой информации в соответствующих исследованиях будут, очевидно, все более изощренные эксперименты. Коллектив СФХП намерен принимать посильное участие в этом деле.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Юхневич А. В.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1998. С. 483–488.
2. *Марфунин А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., 1975.
3. *Рейви К.* Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер. с англ.; Под ред. С. Н. Горина. М., 1984.
4. *Милнс А.* Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / Пер. с англ. М., 1977.
5. *Мастеров В. Ф.* // ФТП. 1984. Т. 18, № 1. С. 3–23.
6. *Мукашев Б. Н., Абдуллин Х. А., Горелкинский Ю. В.* // УФН. 2000. Т. 170, № 2. С. 143–155.
7. *Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н.* Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., 1990.
8. *Иванов Ю. Л., Юхневич А. В.* // ФТТ. 1964. Т. 6, № 12. С. 3703–3704.
9. *Юхневич А. В.* // ФТТ. 1965. Т. 7, № 1. С. 322–323.
10. *Юхневич А. В., Ткачев В. Д.* // ФТТ. 1965. Т. 7, № 11. С. 3410–3412.
11. *Юхневич А. В., Ткачев В. Д., Ломако В. М.* // ФТТ. 1966. Т. 8, № 1. С. 564–565.
12. *Юхневич А. В., Ткачев В. Д.* // ФТТ. 1966. Т. 8, № 4. С. 1264.
13. *Юхневич А. В., Ткачев В. Д., Бортник М. В.* // ФТТ. 1966. Т. 8, № 11. С. 3213–3217.
14. *Юхневич А. В.* Исследование радиационных дефектов в монокристаллах кремния методом анализа спектров рекомбинационного излучения. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Мн., 1966.
15. *Бортник М. В., Ткачев В. Д., Юхневич А. В.* // ФТП. 1967. Т. 1, № 3. С. 353–358.
16. *Бортник М. В., Ткачев В. Д., Юхневич А. В.* // ФТП. 1967. Т. 1, № 6. С. 959–960.
17. *Бортник М. В., Ткачев В. Д., Юхневич А. В.* // Изв. АН БССР. 1967. № 3. С. 236–239.
18. *Мудрый А. В., Ткачев В. Д., Юхневич А. В.* // ФТП. 1971. Т. 5, № 12. С. 2375.
19. *Мудрый А. В., Юхневич А. В.* // ФТП. 1973. Т. 7, № 1. С. 170–172.
20. *Юхневич А. В., Мудрый А. В.* // ФТП. 1973. Т. 7, № 6. С. 1215–1217.
21. *Мудрый А. В., Юхневич А. В.* // ФТП. 1974. Т. 8, № 7. С. 1351–1353.
22. *O'Donnel K. P., Lee K. M., Watkins G. D.* // Physica. 1983. V. 116 B. P. 258–263.
23. *Юхневич А. В.* // ФТП. 1971. Т. 5, № 2. С. 373–374.
24. *Сопряков В. И., Ткачев В. Д., Юхневич А. В., Янченко А. М.* // ФТП. 1969. Т. 3, № 10. С. 1570–1572.
25. *Spry R. J., Compton W. D.* // Phys. Rev. 1968. V. 175, № 3. P. 1010–1020.
26. *Wong E. H., Streetman B. G.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42, № 13. P. 5882–5883.
27. *Hare A. P. G., Davies G., Collins A. T.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 5. P. 1265–1276.
28. *Коноплев В. С., Коннов В. М., Дабровенский В. В., Гиппиус А. А.* // ФТП. 1974. Т. 8, № 9. С. 1697–1700.
29. *Ободников В. И., Сафронов Л. Н., Смирнов Л. С.* // ФТП, 1976. Т. 10, № 7. С. 1373–1376.
30. *Bohnert G., Weronek K., Hangleiter* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48, № 20. P. 14973–14981.
31. *Nakamura M., Kitamura E., Misawa Y. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141, № 12. P. 3576–3580.
32. *Jeyanathan L., Davies G., Lightowlers E. C.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52, № 15. P. 10923–10931.

33. *Bisero D., Corni F., Ottaviani G. et al.* // Solid State Communs. 1997. V. 101, № 12. P. 889–891.

34. *Deenapanray P. N. K., Perret N. E., Brink D. J. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83, № 8. P. 4075–4080.

35. *Oates A. S., Newman R. C., Woolley R. et al.* // Appl. Phys. Letters. 1985. V. 47, № 7. P. 705–707.

36. *Weber J., Singh M.* // Appl. Phys. Letters. 1986. V. 49, № 23. P. 1617–1619.

37. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела / Пер. с англ. М., 1980.

38. *Зенгуил Э.* Физика поверхности / Пер. с англ. М., 1990.

39. *Сангвал К.* Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение / Пер. с англ. М., 1990.

40. *Zavracky P. M., Earles T., Pokrovskiy N. L. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141, № 11. P. 3182–3188.

41. *Hubbard T. J., Antonsson E. K.* // J. Microelectromechanical Systems. 1994. V. 3, № 1. P. 19–28.

42. *Zielke D., Fruhauf J.* // Sensors and Actuators A. 1995. V. 3. P. 151–156.

43. *Lin J.-H., Betzner T. M., Henderson H. T.* // J. Micromech. Microeng. 1995. V. 5, № 1. P. 18–24.

44. *Шуваев Л. Е., Юхневич А. В., Вечер А. А.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16, № 1. С. 150–152.

45. *Юхневич А. В., Шуваев Л. Е., Артемьева С. В., Вечер А. А.* // Электронная техника. 1983. Сер. 6. С. 63–65.

46. *Юхневич А. В., Шуваев Л. Е., Артемьева С. В., Вечер А. А.* // Кристаллография. 1984. Т. 29, вып. I. С. 172–174.

47. *Артемьева С. В., Юхневич А. В., Шуваев Л. Е., Лейнова С. Л.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21, № 6.

48. *Лейнова С. Л., Овсянникова С. В., Юхневич А. В.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24, № 3. С. 370–374.

49. *Пшеничнов Ю. П.* Выявление тонкой структуры кристаллов. М., 1974.

50. *Лейнова С. Л., Овсянникова С. В., Шуваев Л. Е., Юхневич А. В.* // Сб. тез. док. Всесоюз. конф. «Совершенствование технологии получения и исследования особо чистого полупроводникового кремния». М., 1985. С. 18.

51. *Лейнова С. Л., Овсянникова С. В., Юхневич А. В.* // Сб. тез. докл. Всесоюз. конф. «Совершенствование технологии получения и исследования особо чистого полупроводникового кремния». М., 1985. С. 40–41.

52. *Овсянникова С. В., Юхневич А. В., Прохоренко Н. Л. и др.* // Электронная техника. 1987. Сер. 6. Вып. 2 (223). С. 18–20.

53. *Petersen K. E.* // Proc. IEEE. 1982. V. 70. P. 420–457.

54. *Yukhnevich A. V., Shuvajev L. E., Novik A. F.* // Extended Notes of the Reports on International Conference Nanomeeting-95. 1995. P. 205–206.

55. *Юхневич А. В., Новик А. Ф., Демеш И. Ю.* // 1-я Междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб., 1996. Ч. III. С. 571–573.

56. *Юхневич А. В., Новик А. Ф., Демеш И. Ю.* // 1-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Тез. докл. Гомель, 1996. С. 16.

57. *Yukhnevich A. V., Novik A. F., Demesh I. Yu.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Review and Short Notes to Nanomeeting-97. 1997. P. 253–254.

58. *Юхневич А. В., Шуваев Л. Е.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химические сенсоры-89». Л., 1989. С. 196.

16. Зак. 2459.

59. *Юхневич А. В., Кириченко Г. П., Пащин А. И., Рыбкин Б. И. и др.* // Тез. докл. междунар. конф. «Ядерная энергетика в космосе». Обнинск, 1990. С. 179–180.

60. *Юхневич А. В., Шуваев Л. Е.* // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. по анализу неорганических газов. Л., 1990. С. 149–150.

61. *Шуваев Л. Е., Юхневич А. В.* // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 1991. Вып. 4. С. 32–35.

62. *Юхневич А. В.* // XI совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл. Мн., 1992. С. 65–67.

63. *Юхневич А. В., Шуваев Л. Е., Гришин В. К., Левин М. Н.* // Тез. докл. на Междунар. конф. «Применение полупроводниковых детекторов в ядерно-физических задачах». Юрмала, 1995. С. 110.

64. *Юхневич А. В.* // Наука и жизнь. 1998. № 7. С. 9.

65. *Юхневич А. В.* // Техника молодежи. 2000. № 7. С. 26–27.

66. *Юхневич А. В.* // Вопросы криминологии, криминалистики и судебной экспертизы: Сб. ст. 1999. № 14. С. 34–38.

67. *Yukhnevich A. V., Demesh I. Yu., Kuznetzov V. L., Shuvajev L. E.* // Herald of Russian Acad. Tech. Sci. 1994. V. 1, № 7. P. 843–850.

68. *Юхневич А. В., Паненко А. В., Лосик О. П., Кузнецов В. Л.* // 3-й Белорус. семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Сб. докл. Гродно, 1998. С. 65–67.

69. *Юхневич А. В., Лосик О. П., Кузнецов В. Л., Паненко А. В.* // Тез. докл. 4-й Российской конф. по физике полупроводников «Полупроводники-99». Новосибирск, 1999. С. 39–40.

70. *Юхневич А. В., Лосик О. П., Кузнецов В. Л., Паненко А. В.* // Поверхность. 2001. № 4. С. 53–56.

71. *Юхневич А. В., Лосик О. П., Кузнецов В. Л., Паненко А. В.* // Тез. докл. 1-й Всероссийской конф «Химия поверхности и нанотехнология». СПб., 1999. С. 86.

72. *Yukhnevich A. V., Losik O. P., Kuznetzov V. L., Panenko A. V.* // Reviews and Short Notes to «Nanomeeting-99». 1999. P. 388–390.

73. *Yukhnevich A. V., Losik O. P., Kuznetzov V. L., Panenko A. V.* // Proceedings of the World Microtechnologies Congness «MICRO. tec 2000». Hannover, 2000. V. 2. P. 741–744.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.14:541.145:541.138:621.315

А. И. КУЛАК, Д. В. СВИРИДОВ

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ

Значительный прогресс в понимании механизма функционирования полупроводниковых фотокатализаторов, достигнутый к настоящему времени, в существенной степени связан с использованием методов электрохимии, позволяющих получать прямую информацию об интенсивности фотоиндуцированного зарядового транспорта в фотокаталитических системах. В результате развития указанных подходов за два последних десятилетия сформировался, по сути дела, самостоятельный раздел химической физики – фотоэлектрохимия полупроводников. Исследования в этой области позволили составить детальное представление об особенностях строения границы раздела «электролит/полупроводник», а также исследовать кинетику первичных и вторичных реакций с участием фотогенерированных носителей и разработать фотоэлектрохимические (ФЭХ) системы конверсии светового излучения аккумуляторного (фотосинтетического) и регенеративного (фотовольтаического) типа на основе поликристаллических полупроводниковых пленок и слоистых полупроводниковых гетероструктур, а также наноструктурированных полупроводников, сенсибилизированных органическими красителями и их агрегатами.

В данной статье подведены итоги многолетних исследований в области фотоэлектрохимии оксидных и молекулярных полупроводников, выполненных под руководством и с участием авторов. Первоначально эти исследования были направлены на создание электрохимической модели фотографического (фотолитографического) процесса на оксидных полупроводниках, базирующейся на представлении о ключевой роли структурно-энергетической неоднородности поверхности полупроводника в разделении неравновесных фотогенерированных носителей. Решение этой задачи предполагало углубленное исследование процессов долговременной релаксации фотоиндуцированных промежуточных состояний и их перехода в стабильные химические формы, фотоэлектрохимическое моделирование отдельных стадий фотохимических процессов, детализацию механизмов разделения фотогенерированных зарядов на внутренних потенциальных барьерах в условиях вовлечения неравновесных носителей зарядов в поверхностные реакции. В ходе этих исследований было установлено, что в случае оксидных полупроводников эффективность фотогенерации электронно-дырочных пар, разделения неравновесных носителей полем области пространственного заряда, а также их локализации и дальнейшего участия в заряжении глубоких ловушек либо возбуждении поверхностных реакций в существенной степени определяется наличием поверх-

ностных и объемных неоднородностей – макрофлуктуаций донорной плотности, межкристаллитных и других внутренних потенциальных барьеров, сильно разупорядоченных областей и включений аморфной природы [1, 2]. Более того, имеющая место тенденция к ассоциации вакансионных дефектов в неупорядоченных оксидных полупроводниках в сочетании с другими факторами, способствующими ассоциации донорных центров, обусловливает формирование протяженных областей с высокой электронной проводимостью (перколяционных каналов), обеспечивающих доминирование туннельных механизмов переноса зарядов как через внутренние потенциальные барьеры на гетерограницах, так и через барьер Шоттки на границе оксида с реакционной средой.

В экспериментах, выполненных в Белгосуниверситете и направленных на изучение ФЭХ поведения диоксид-титановых электродов как функции структуры, энергетического (зонного) строения и объемных электрофизических свойств оксида, в качестве основного объекта исследования использовались тонкие (50–200 нм) пленки TiO_2, полученные гидролитическим разложением полиалкоксидов титана с последующей термообработкой [3–10]. Именно такого рода пленки параллельно исследовались в качестве носителей фотографического эффекта памяти, в которых под действием УФ облучения происходило образование центров проявления, способных вызывать селективное осаждение металлических (медных, никелевых, серебряных) зеркальных, электропроводящих либо сильно поглощающих свет покрытий из растворов химического осаждения металлов (физических проявителей) [6, 7, 11–13].

В зависимости от режима термообработки гидролитические пленки TiO_2 имели аморфное строение и высокую концентрацию ионизованных доноров $N_D = (1–5)\times10^{19}$ см$^{-3}$ (температура прогрева T = 100–450 °С), аморфно-кристаллическую (анатаз) структуру с $N_D = 10^{19}$ см$^{-3}$ (T = 450–550 °С) либо представляли собой смесь рутила и анатаза с постепенным преобладанием рутильной фазы и снижением N_D до 10^{17} см$^{-3}$ при увеличении температуры прогрева до 900 °С [9]. Впоследствии с целью более глубокого анализа роли структурных особенностей пленок TiO_2 в формировании их ФЭХ поведения гидролитический метод приготовления пленок был дополнен методами золь-гель технологии, позволяющими получать нанокристаллический оксид с размерами частиц, варьируемыми от 3–5 до 15–20 нм при изменении температуры прогрева от 200 до 500 °С [14].

Сопоставление выявленных в ходе этих исследований закономерностей процесса формирования центров проявления и генерации фототока (фотопотенциала) [1, 6, 7, 11] показало, что в их основе лежит следующая последовательность стадий: а) поглощение света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны TiO_2, результатом чего является генерация электронно-дырочных пар; б) разделение электронно-дырочных пар полем поверхностного потенциального барьера Шоттки, формирующегося на границе раздела «полупроводник/реакционная среда»; в) вовлечение фотодырок в поверхностные реакции с компонентами реакционной среды с одновременным диффузионно-дрейфовым переносом неравновесных электронов в места, соответствующие минимумам (впадинам) в макрорельефе флуктуационно-разупорядоченных зон; г) локализация электронов (их стабилиза-

ция) в минимумах потенциального рельефа с формированием квазихимических форм типа ассоциатов кислородных вакансий и их комплексов с ионами Ti^{3+}.

Первая и вторая стадии фотопроцесса в системах на основе гидролитических пленок TiO_2 фактически определяются классическими для фотоэлектрохимии полупроводников механизмами, а именно экспоненциальным видом функции генерации неравновесных носителей зарядов и «гертнеровской» зависимостью дырочного потока j_h от величины скачка потенциала V_{sc} в области пространственного заряда, интенсивности (J_0) падающего светового потока, коэффициента поглощения (α) и диффузионной длины неосновных носителей (L_p) в оксиде: $j_h = eJ_0[1 - \exp(\alpha\varepsilon\varepsilon_0 kTV_{sc}/eN_D)](1 - \alpha L_p)^{-1}$ (без учета рекомбинационых потерь). При этом полагалось, что в условиях внешней поляризации электронный поток практически беспрепятственно достигает контакта (токоподвода), а в фотоэлектрохимичеких измерениях в условиях «разомкнутой цепи», как и в фотохимических (бестоковых) экспериментах, заряжает поверхностные ловушки и инициирует процесс восстановления кислорода. В последнем случае регрессия квазиравновесного фотовосстановленного состояния поверхности характеризуется достаточно большими временами релаксации (что эквивалентно наличию эффекта памяти) и может быть смоделирована в форме временных зависимостей релаксации потенциала TiO_2 электрода после прекращения действия облучения [6, 7]. В этих экспериментах хорошо видна важная роль полимерного связующего (полимерного покрытия на поверхности полупроводника), которая в случае регистрирующих материалов на основе диоксида титана состоит в значительном замедлении скорости захвата кислородом локализованных на поверхностных ловушках неравновесных электронов, ответственных за формирование центров проявления [6]. Кроме того, было показано, что электронно-донорные добавки, такие как триэтаноламин, специально вводимые в фотоматериалы на основе TiO_2, действуют по сходному механизму как на фотослои, так и на фотоэлектроды, вызывая сдвиг потенциала плоских зон оксида в катодном направлении, а также обеспечивая существенное снижение скорости поверхностной рекомбинации электронно-дырочных пар за счет акцептирования фотодырок [17]. Естественно, что в еще большей мере снижается скорость рекомбинационных процессов и происходит стабилизация фотоиндуцированного заряда на поверхности TiO_2 в результате предварительной адсорбции на нее ионов благородных металлов (Ag, Pt, Pd), эффективно захватывающих неравновесные электроны с формированием малых частиц металлов [15–21]. Подобного рода процессы фотовосстановления ионов Ag^+ исследовались нами как на поверхности TiO_2, так и в фоточувствительных системах на основе поликристаллического триоксида вольфрама, который наряду с TiO_2 рассматривался как перспективный носитель фотографического эффекта памяти и как материал с уникальным сочетанием фотохимических, фотокаталитических, фотоэлектрохимических и электрохромных свойств [22].

Поскольку в рамках фотоэлектрохимической модели фотохимических гетерогенно-сенсибилизированных процессов на поверхности оксидных полупроводников фотоиндуцированные превращения рассматриваются как результат сопряжения дырочной (фотоанодной) и электронной (катодной) полуреакций, то значительное внимание было уделено раздельному изучению их кинетических особен-

17. Зак. 2459.

ностей и деталей механизма. В рамках этих исследований, базирующихся на использовании пленок индивидуальных полупроводниковых оксидов (TiO_2, WO_3, Bi_2O_3, BiOHal, Cr_2O_3, CdO) [23–34], а также изо- и анизотипных гетеропереходов на их основе [35–46], была детализирована природа связи между структурными особенностями полупроводников, их объемными электрофизическими свойствами, параметрами области пространственного заряда и ФЭХ свойствами в фотоокислительных процессах. Кроме того, на примере пленочных TiO_2-электродов было показано, что важную роль в ФЭХ поведении полупроводниковых оксидов играют особенности энергетического строения поверхности и, прежде всего, наличие, концентрация и глубина залегания поверхностных электронных состояний. Такого рода состояния были идентифицированы в случае гидролитических пленок TiO_2 методом модуляционной спектроскопии (электроотражения) [8], причем была показана возможность управления их энергетическим распределением путем осаждения на поверхности оксида малых частиц благородных металлов (Ag, Pt, Pd) [16, 21] и меди [19] (рис. 1).

Следует отметить, что параметры поверхностных электронных состояний существенным образом зависят как от электрофизических характеристик диоксидтитановой матрицы, так и от размера частиц металла и способа их осаждения. Так, максимум в энергетическом распределении электронных состояний, образованных частицами серебра в случае высокодопированного TiO_2 ($N_D \sim 10^{19}$ см$^{-3}$), сдвигается в сторону меньших значений энергий – от 2,50 до 2,38 эВ (относительно потолка *v*-зоны оксида) при увеличении среднего размера частиц от 0,8 до 1,8 нм, причем электрооптические проявления поверхностных состояний исчезают для частиц с размерами, превышающими 3–5 нм [16, 21]. С другой стороны,

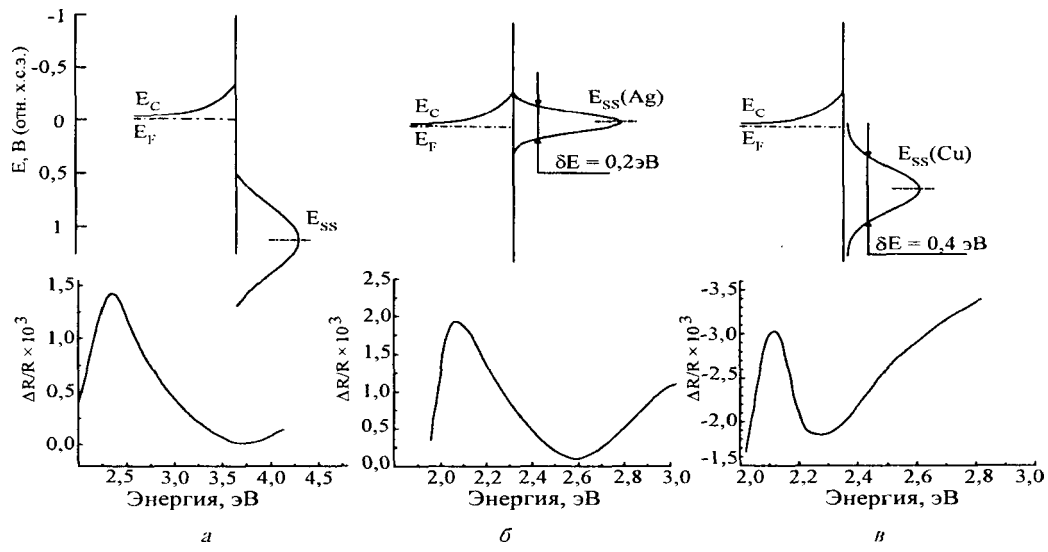


Рис. 1. Спектры электроотражения и энергетические диаграммы контакта «полупроводник/электролит» для аморфно-кристаллического TiO_2: исходного (*а*); модифицированного осаждением частиц Ag (*б*); модифицированного осаждением частиц Cu (*в*). Потенциал электрода: +0,8 В (отн. х. с. э.). Концентрация осажденного металла: ~ 10^{15} ат. см$^{-2}$

снижение концентрации донорных центров в TiO_2 от 10^{19} до 5×10^{17} $см^{-3}$ приводит к увеличению энергии электронных состояний при одновременном уменьшении полуширины их энергетического распределения (от 0,38–0,41 эВ до 0,19–0,22 эВ). Характерно также, что частицы серебра, сформированные фотовосстановлением адсорбированных на поверхности TiO_2 ионов Ag^+, образуют энергетические состояния, располагающиеся в области более высоких энергий и залегающие на 0,10–0,12 эВ выше, чем в случае катодно-осажденных серебряных частиц.

Обнаруженная чувствительность энергетических параметров поверхностных электронных состояний и их концентрации по отношению к предыстории оксидной матрицы и тонким нюансам процесса формирования поверхностных металлических центров является одним из важных факторов, определяющих поведение гетероструктуры «полупроводниковый оксид – частицы металла» в различного рода электрокаталитических и ФЭХ процессах. Для получения детальной информации о природе такого рода эффектов было выполнено сопоставительное исследование электрохимического поведения TiO_2-электродов, модифицированных частицами металлов, которые формировались методами катодного (электрохимического) и фотокаталитического осаждения, термическим разложением солей и вакуумным напылением, т. е. в условиях, сильно различающихся по степени отклонения от состояния равновесия [15, 20, 21, 47–52]. В результате этих исследований была показана необходимость учета, с одной стороны, влияния особенностей энергетических и структурных неоднородностей полупроводниковой матрицы на свойства формирующегося металлического осадка, а с другой стороны – модифицирующего действия частиц металла на потенциальный рельеф полупроводниковой поверхности и на параметры приповерхностной области пространственного заряда (прежде всего, на степень ее «прозрачности» для туннелирующих электронов). Так, в условиях УФ облучения диоксида титана, контактирующего с раствором, содержащим легко восстанавливающиеся ионы (Ag^+, Pd^{2+}, Pt^{4+}), фотокаталитическое осаждение частиц металла может происходить не только в местах наиболее глубоких впадин флуктуационного рельефа поверхностного потенциала, но и в мелких впадинах в вершинах указанного рельефа, недоступных для темновых электронов. Этим можно объяснить данные электронно-микроскопического исследования, согласно которым при одинаковом количестве осажденного металла (в атомах на $см^2$) в условиях облучения образуется большее количество более мелких частиц, чем при темновом осаждении. В то же время, поскольку часть фотокаталитически осажденных частиц после прекращения облучения оказывается локализованной на участках поверхности, отделенных потенциальными барьерами от уровней протекания в полупроводнике (перколяционных каналов, сформированных ассоциированными донорными дефектами в оксиде), эти частицы окисляются при несколько более высоких анодных смещениях, чем катодно-осажденные, и образуют более глубокие поверхностные электронные состояния в запрещенной зоне оксида.

Индуцированное осаждением металлических частиц образование дополнительных поверхностных электронных состояний [16, 19, 21] и повышение активности имеющихся, сочетающееся с резким возрастанием электрокаталитической активности поверхности полупроводника [48], в ряде случаев приводит к существенно-

му увеличению «прозрачности» потенциального барьера в полупроводнике на границе с реакционной средой, а также к появлению дополнительных каналов переноса зарядов через внутренние гетерограницы. Данный эффект ярко проявляется в тестовых темновых окислительных процессах, лимитированных туннелированием электронов через область пространственного заряда в оксиде. В отсутствие металлических частиц исходная поверхность диоксида титана в этих процессах характеризуется крайне низкой электрокаталитической активностью: даже при наличии сильных восстановителей (BH_4^-, $H_2PO_2^{2-}$, CH_2O) плотность тока анодного окисления не превышает единиц мкА/см^2, причем указанный ток связан с локализацией фарадеевского процесса на высокодопированных участках неоднородности биографического происхождения (ассоциатах донорных дефектов). Осаждение частиц Ag, Pt, Pd, Cu, Ni приводит к сильному увеличению эффективности окислительного процесса, однако для частиц меди и никеля, образующих «глубокие» по отношению к *c*-зоне уровни (E_{ss} ~ 2,14–2,20 эВ относительно потолка *v*-зоны), имеет место быстрое насыщение анодного тока по мере сдвига электродного потенциала в положительном направлении относительно потенциала плоских зон (E_{fb}), и процесс оказывается ограниченным током утечки обратносмещенного барьера Шоттки на внутренней границе «полупроводник/металл» [53]. В то же время в случае диоксида титана с частицами палладия, платины и серебра, образующими «мелкие» поверхностные электронные состояния (E_{ss} ~ 2,60–2,85 эВ), наблюдается «мягкий» пробой барьера Шоттки, вследствие чего насыщение тока отсутствует, и он достигает достаточно высоких значений.

Несмотря на то что во всех рассмотренных случаях скорость анодного процесса зависит от эффективности переноса зарядов через внутренний твердотельный барьер Шоттки (на границе «оксид/металл»), тем не менее имеет место однозначная корреляция между электрокаталитической активностью металла и эффективностью протекания анодного тока через поверхность электрода [53]. Такая корреляция обусловлена наличием обратной связи между потоками зарядов, протекающих через внутреннюю твердотельную границу «оксид/металл» и через границу раздела «металл/раствор». Фактически, чем более высокую электрокаталитическую активность имеет поверхность металла, тем меньшая часть общего скачка потенциала падает в слое Гельмгольца на этих частицах и, соответственно, тем большая часть потенциала перераспределяется на внутреннюю гетерограницу, что автоматически приводит к увеличению эффективности зарядового транспорта через нее. С другой стороны, снижение уровня ограничения в скорости переноса зарядов через гетерограницу вызывает падение большей части скачка потенциала в слое Гельмгольца на поверхности металлической частицы и, как результат, возрастание скорости электрокаталитического процесса в целом.

Выполненные исследования закономерностей процессов с переносом зарядов в гетероструктурах «полупроводник/частицы металла» создали необходимую идеологическую основу для интерпретации особенностей протекания аналогичных процессов на поверхности простых (однокомпонентных) полупроводниковых электродов, характеризующихся выраженной энергетической и структурной неоднородностью (TiO_2, WO_3, Bi_2O_3, др.), и сделали возможным создание перспективных высокоэффективных микрогетерогенных фотокатализаторов окисления органи-

ческих веществ с диоксид-титановой оболочкой [54]. Функции, аналогичные тем, которые в гетероструктурах выполняют частицы металла, в индивидуальных полупроводниках могут выполнять квазиметаллические включения типа ассоциатов донорных дефектов, области нестехиометрического состава и другие микрофазовые образования, характеризующиеся повышенной (по сравнению с остальной частью полупроводниковой поверхности) электрокаталитической активностью.

С целью выявления таких неоднородностей на электродной поверхности в рамках выполненного исследования был разработан новый вариант фотоэлектрохимической микроскопии, открывающий возможность картирования – распределение концентрации ионизованных доноров на полупроводниковой поверхности [55–57]. В основе указанного метода лежит установленная нами связь между амплитудой высших гармоник фотопотенциала (U_n) и величиной внешнего электрического смещения [55]:

$$U_n = \frac{2\alpha J_0}{n\pi N_D}\left\{\left(E - E_{fb}\right)\left(E - E_{fb} - kT/e\right)\right\}^{1/2},$$

что позволяет определить концентрацию доноров, регистрируя производную одной из высших гармоник фотоотклика по потенциалу в реальном масштабе времени в сочетании со сканированием поверхности электрода лучом лазера, функционирующего в режиме периодической генерации световых импульсов (рис. 2).

Дополнительное усиление роли высокодопированных образований в формировании электрохимического отклика возможно в результате осаждения частиц металлов, декорирующих места их локализации, а практически полное либо частичное исключение поверхностных низкоомных центров из электродного процес-

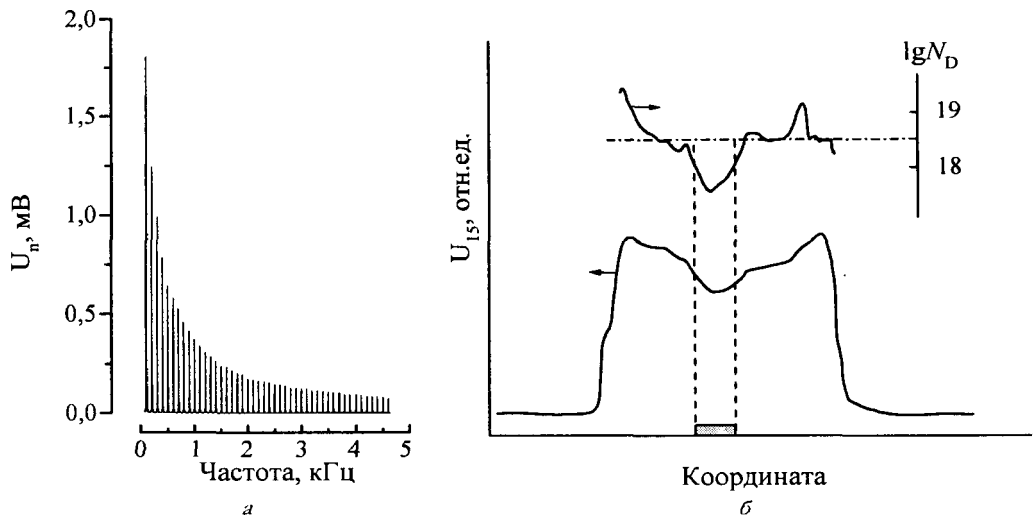


Рис. 2. а – спектр гармоник фотопотенциала аморфно-кристаллического TiO_2-электрода в условиях облучения импульсным азотным лазером (длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 100 Гц). Потенциал электрода +0,44 В. Электролит: 0,25 М Na_2SO_4. *б* – координатные зависимости амплитуды 15-й гармоники фотопотенциала и величины концентрации ионизованных доноров (является функцией dU_n/dE), полученные при сканировании поверхности аморфно-кристаллического TiO_2-электрода лазерным лучом. Дефект на электродной поверхности (точка отжига) отмечен штриховкой

са может быть осуществлено путем локального электроосаждения полимера-диэлектрика, например полиортофенилендиамина [58]. Данная процедура позволяет определить концентрацию ионизованных доноров и потенциал плоских зон, а также исследовать ФЭХ свойства поверхности полупроводникового оксида, практически свободной от высокодопированных включений. В противном случае, т. е. в отсутствие блокирования указанных включений, использование традиционного для определения величин N_D и E_{fb} импедансометрического метода приводит к получению искаженных результатов (превышению рассчитанных значений N_D над истинными ввиду наличия параллельной емкости, связанной со слоем Гельмгольца на этих включениях [59]). В частности, учет данных обстоятельств при нахождении N_D в анодных термически-кристаллизованных пленках WO_3 показал, что элиминирование вклада высокодопированных образований приводит к снижению значений N_D, определяемых по наклону кривых Мотта – Шоттки, от 3×10^{19} до 1×10^{19} см$^{-3}$; одновременно происходит и перераспределение скачка потенциала в электродной системе, связанное с тем, что до процедуры блокирования его значительная часть падала в слое Гельмгольца на высокодопированных включениях.

В связи с тем, что такого рода ассоциаты донорных дефектов в большинстве случаев могут рассматриваться как вырожденные фазовые включения в оксидном полупроводнике, значительный интерес представляло исследование ФЭХ свойств одного из типичных вырожденных полупроводниковых оксидов – CdO. Изучение фотоэлектрохимии оксида кадмия имело, кроме того, самостоятельный интерес, поскольку, исходя из классических представлений электрохимии полупроводников, материалы такого рода вообще не должны обладать выраженной ФЭХ активностью, что, однако, противоречило результатам наших предварительных исследований и данным литературы, согласно которым ФЭХ поведение фотоанодов CdO во многом аналогично поведению Bi_2O_3-, WO_3- и TiO_2-фотоанодов. В этих экспериментах использовались поликристаллические керамические электроды из CdO со степенью вырождения, варьируемой от $\eta_F = (E_C - F)/kT = 2{,}0$ до $\eta_F = 11{,}7$ путем изменения температуры отжига образца от 700 до 1000 °C [60–63]. В результате выполненного исследования было показано, что в контакте с водными электролитами анодная поляризация вырожденного CdO приводит к образованию области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной по основным носителям, и появлению неожиданно высокой для вырожденных полупроводников фоточувствительности (квантовая эффективность фототока изменяется от 0,94 до 0,13 при увеличении η_F от 2,0 до 11,7). Характерными чертами ФЭХ поведения CdO являются: наличие сдвига Бурштейна – Мосса в спектрах фототока и электрического аналога данного сдвига в спектрах дифференциального электроотражения, а также существенное превышение диффузионной составляющей фототока над дрейфовой [64]. В частности, сопоставление спектральных и поляризационных зависимостей фототока, дифференциальной емкости и амплитуды электроотражения показало, что вклад носителей, генерированных в пределах ОПЗ, не превышает 1 % от доли носителей из квазинейтрального объема. Это становится возможным вследствие нетипично высоких для высокодопированных полупроводников значений диффузионной длины (L_p) неосновных носителей ($L_p = 3\times10^{-5}$ см для CdO с $\eta_F = 11{,}7$ и $L_p = 1{,}1\times10^{-4}$ см для $\eta_F = 2{,}0$).

Для определения значений L_p в высокодопированных полупроводниках нами был предложен новый подход [65–67], основанный на учете соотношения констант скоростей рекомбинации электронно-дырочных пар (k_{rec}) и электродной стадии ФЭХ процесса (k_{el}) как фактора, определяющего различия в ходе спектральных зависимостей квантового выхода фототока и оптического поглощения. Существенно, что таким образом можно не только определять величину диффузионной длины, но и рассчитывать значения констант k_{el} и k_{rec} как функции внешнего смещения. Характерно, что для CdO (η_F = 2,0) увеличение скачка потенциала в ОПЗ на 0,4 В (относительно E_{fb}) приводит к существенному снижению этих констант: k_{rec} примерно на 6 порядков, а k_{el} примерно на 3 порядка, что связано с особенностями формирования ОПЗ в данной системе.

Значительная роль процессов диффузии неосновных носителей в формировании фотоотклика, продемонстрированная нами на примере вырожденного CdO, проявляется также в случае некоторых других полупроводниковых оксидных электродов, в частности аморфного и аморфно-кристаллического TiO_2, обусловливая возможность протекания фотовосстановительных процессов в условиях прямых электрических смещений (т. е. генерации нетипичного для полупроводников *n*-типа катодного фототока [68]). С учетом выполненного исследования [68, 69] природа катодного фототока в случае поликристаллических оксидов может быть связана как с трансформацией обедняющего приповерхностного изгиба зон в обогащенный слой при катодных смещениях, так и со специфическими проявлениями фотопроводимости приповерхностной области оксида и участием в разделении фотогенерированных электронно-дырочных пар внутренних потенциальных барьеров и энергетических неоднородностей [2]; она может также иметь «кинетическую» природу, являясь результатом увеличения константы скорости акцептирования фотоэлектронов по сравнению со скоростью захвата фотодырок в присутствии электронных акцепторов (таких, как, например, ионы легко восстанавливающихся металлов [69]).

С другой стороны, в случае нанокристаллических полупроводниковых оксидов роль диффузионного собирания носителей резко возрастает и становится доминирующей. Так, на примере наноструктурированных TiO_2-электродов и нанокомпозитов TiO_2–In_2O_3 было показано, что в этих условиях имеет место несколько *необычная трансформация понятия неосновных носителей зарядов – их функции* переходят от фотодырок к электронам, поток которых через объем полупроводника лимитирует общую скорость фотоэлектрохимического процесса [14, 70–72].

Учет особенностей строения области пространственного заряда на границе раздела «оксид/реакционная среда», наличия объемных энергетических неоднородностей и их параметров, структуры электронных поверхностных состояний и их взаимодействия с энергетическими зонами и перколяционными каналами в оксиде, а также других факторов, определяющих кинетику и механизм зарядового обмена между объемом оксида и его поверхностью, важен также и для понимания закономерностей спектрально-сенсибилизированных процессов в системах на основе оксидного полупроводника с адсорбированным красителем [73–80]. В частности, анализ поляризационных и спектральных зависимостей фототока для триоксид-вольфрамовых электродов, сенсибилизированных полиметиновыми краси-

телями [81, 82], и сопоставление их с темновыми процессами на оксидных TiO_2- и WO_3-электродах показали, что эффективность спектрально-сенсибилизированных процессов с участием фотовозбужденного состояния красителя определяется не только хорошо известным условием энергетического соответствия уровней красителя и полупроводника, но и электрокаталитической активностью полупроводниковой поверхности.

Существенно усложняется механизм сенсибилизационного процесса в довольно часто встречающемся в фотографических и ФЭХ системах случае совместного нахождения на поверхности полупроводникового оксида красителя как в молекулярной (М) форме, так и в виде агрегатов молекул (длинноволновых J-агрегатов или коротковолновых Н-агрегатов) [83, 84]. При этом агрегаты и мономерные формы красителя находятся в зарядовом взаимодействии в ходе спектрально-сенсибилизированного ФЭХ процесса, о чем свидетельствуют результаты измерения времен жизни (τ) фотоокисленных состояний красителя на поверхности полупроводникового электрода, выполненные с использованием специально разработанного метода фарадеевского выпрямления спектрально-сенсибилизированного фототока [80, 84]. В условиях, когда потенциал электрода модулируется между анодным потенциалом, обеспечивающим эффективное фотоокисление красителя, и катодным потенциалом, при котором возможно электрохимическое восстановление красителя, фотоокислеенного в анодном цикле, относительное падение фототока будет зависеть от частоты ν следующим образом [80]:

$$\delta i_{ph}/i_{ph} = \frac{st}{\Gamma_0}\left\{\frac{1}{2} - \nu t\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2\nu\tau}\right)\right]\right\},$$

где t – продолжительность экспонирования электрода в условиях модуляции потенциала, Γ_0 – начальная концентрация красителя на поверхности электрода, s – скорость накопления катион-радикалов на электродной поверхности. Сопоставление времен жизни фотоокисленного состояния, найденных из ($\delta i_{ph}/i_{ph}$; ν^{-1})-зависимостей для различных форм агрегации полиметиновых красителей на поверхности WO_3, показало, что одна из этих форм (агрегированная в случае тиакарбоцианиновых красителей и М-форма для имидакарбоцианинов) может выполнять функцию суперсенсибилизатора по отношению к другой форме. В частности, время жизни фотоокисленного 3,3'9-триметил-5,5'-дихлортиакарбоцианинхлорида уменьшается от 0,15 до 0,05 с в результате частичного (на 20 %) агрегирования его молекул путем соосаждения с бис-четвертичной пиридиниевой агрегирующей добавкой (рис. 3) [84]. Константа скорости фотопереноса заряда между агрегатами молекул красителя и его М-формой, рассчитанная из данных о времени жизни фотоокисленного состояния красителя до и после частичной агрегации, составляет 2×10^9 см^2 моль$^{-1}$с$^{-1}$; при этом сравнение эффективности самосуперсенсибилизации неоднородно-агрегированного полиметинового красителя с суперсенсибилизирующим действием восстановителей в растворе свидетельствует о том, что связывание 50 % молекул красителя в агрегаты приводит к такому же суперсенсибилизационному эффекту, как и присутствие в растворе лабильного восстановителя – гидрохинона в концентрации ~ 10^{-3} М. Сопоставимая, хотя и несколько меньшая

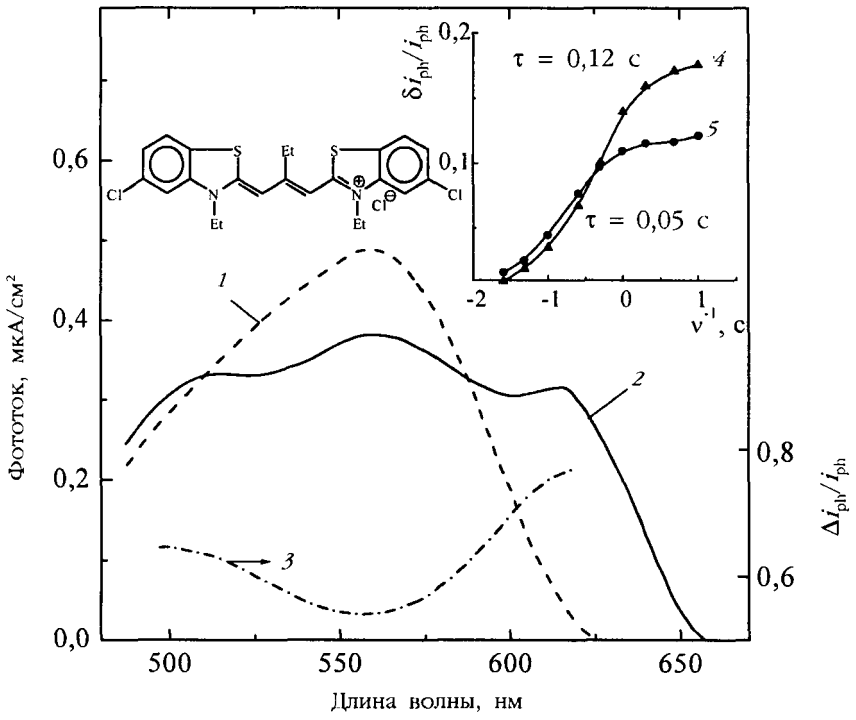


Рис. 3. Спектры фототока для WO_3-электрода, сенсибилизированного адсорбцией тиакарбоцианинового красителя в мономолекулярном состоянии (*1*); частично агрегированного за счет соосаждения с 1,10-декаметилен-бис-(пиридиний)дибромидом (*2, 3*). Потенциал электрода: +0,6 В (отн. х. с. э). *3* – спектральное распределение относительного изменения фототока в результате облучения на длине волны 560 нм при потенциале +0,6 В. На врезке приведена частотная зависимость относительного изменения сенсибилизированного фототока для красителя в мономолекулярном (*4*) и частично-агрегированном (*5*) состоянии при возбуждении реакции фотоокисления в полосе поглощения мономера (560 нм); потенциал электрода модулировался в диапазоне от +0,5 до −0,2 В

эффективность латерального зарядового транспорта в пределах пигментного компонента характерна и для случая спектральной сенсибилизации широкозонных оксидов соосажденными агрегатами различных красителей [85]. Таким образом, придание слою адсорбированного сенсибилизатора определенной структурно-энергетической неоднородности может рассматриваться в качестве одного из эффективных средств снижения скорости поверхностной рекомбинации в спектрально-сенсибилизированных фотоэлектрохимических, фотокаталитических и фоторегистрирующих системах. Наличие латерального обмена фотоиндуцированными зарядами между формами неоднородно-агрегированного красителя в сочетании с существованием заметных различий во влиянии состава контактирующей среды на положение энергетических уровней различных форм красителя [86, 87] лежит в основе эффектов трансформации спектров сенсибилизированного фотоотклика, наблюдавшихся в сложных спектрально-сенсибилизированных системах в условиях

спектрально-селективного возбуждения реакции окисления одной из форм, присутствующих на электродной поверхности (рис. 3).

Выполненное исследование также показало, что важнейшей особенностью агрегированных красителей по сравнению с мономолекулярными с точки зрения их функционирования в качестве спектральных сенсибилизаторов является возможность разделения фотогенерированных носителей в пределах агрегатов (т. е. без прямого участия в этом процессе ОПЗ сенсибилизируемого полупроводникового субстрата) [81, 82]. В результате при спектральной сенсибилизации широкозонных полупроводников *n*-типа агрегатами полиметиновых красителей можно, в зависимости от внешней электрической поляризации, наблюдать протекание не только анодного фототока инжекционной природы, характерного для мономолекулярных красителей-сенсибилизаторов, но и катодного фототока, связанного с необратимым фотовосстановлением акцептора из раствора (например, кислорода), которое сопровождается экстракцией электронов из зоны проводимости полупроводника. Очевидно, что последний процесс является конкурентным по отношению к процессу фотоинжекции заряда в полупроводник и становится превалирующим при небольших отклонениях от E_{fb}, т. е. в тех условиях, когда возможна эффективная экстракция основных носителей из полупроводникового субстрата и их захват фотоокисленными состояниями красителя (катион-радикалами, образующимися в результате фотовосстановления кислорода).

Эффективность сенсибилизации анодного и катодного фотоэлектрохимических процессов для агрегатов различных красителей может существенно отличаться, причем в ряде случаев (например, в случае N-замещенных полиметинов с объемными сульфоалкильными группами) наблюдается фототок исключительно катодного направления в широкой области потенциалов [88]. Фотоанодный процесс при этом почти полностью подавлен, и потенциал начала протекания катодного фототока совпадает с потенциалом окисления агрегированного красителя (в случае WO_3 с глубоко лежащим уровнем *c*-зоны) либо с потенциалом, при котором наличие изгиба зон полностью блокирует выход основных носителей из зоны проводимости полупроводника. Низкая эффективность генерации анодного фототока в этом случае обусловлена наличием на внешней поверхности агрегатов сенсибилизатора объемных заместителей в виде алкильных цепочек с полярными концевыми SO_3^--группами, которые не только обеспечивают ориентированную адсорбцию агрегатов красителя на оксидной поверхности, но и оказывают существенное влияние на координату реакции инжекции носителей в сенсибилизируемый субстрат возбужденным агрегатом [88]. Указанные объемные заместители, однако, не препятствуют переносу заряда из зоны проводимости полупроводника через поверхностные состояния к фотогенерированным катион-радикалам красителя, которые являются принципиально более долгоживущими по сравнению с фотовозбужденными состояниями того же красителя; это позволяет агрегатам выполнять роль эффективного спектрального сенсибилизатора катодных ФЭХ процессов, протекающих на поверхности полупроводника *n*-типа.

Рассмотренные на примере модельных ФЭХ процессов особенности сенсибилизационного поведения агрегированных красителей (наличие эффектов самосуперсенсибилизации, латерального зарядового транспорта, возможность участия в сен-

сибилизационном процессе полислойно-адсорбированного агрегирующегося красителя, аномально высокое сечение захвата фотогенерированных носителей кислородом) могут сложным и неоднозначным образом сказываться на формировании фотоотклика сенсибилизированных фотокаталитических (в частности, фоторегистрирующих) систем, поскольку способны влиять на ход как собственно сенсибилизационного, так и десенсибилизационного процессов. При этом особое значение приобретает возможность переноса фотодырок в агрегированном сенсибилизаторе к рекомбинационным центрам (заполненным электронным ловушкам, а также способным окисляться центрам скрытого изображения) за счет трансляции фотогенерированных электронных вакансий в пределах агрегатов, чему должны способствовать большие времена жизни катион-радикалов в агрегатах полиметиновых красителей. Дополнительные возможности для латерального транспорта фотодырок в пигментном компоненте связаны с возможностью их перелокализации на соседний агрегат, причем движущей силой такого процесса является обнаруженное существенное различие в величине потенциалов окисления агрегированного и мономолекулярного красителя, что придает процессам такого рода необратимый характер.

В заключение авторы хотели бы выразить искреннюю признательность всем сотрудникам, принимавшим участие в выполнении различных этапов настоящего исследования, и прежде всего Е. А. Стрельцову, С. К. Позняку, И. Д. Макуте и Д. В. Талапину.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кулак А. И.* Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Мн., 1986.
2. *Кулак А. И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1989. № 2. С. 3–17.
3. *Пахомов В. П., Кулак А. И., Щукин Г. Л.* // Электрохимия. 1978. Т. 15, № 9. С. 1428–1431.
4. *Кулак А. И., Пахомов В. П., Свиридов В. В., Щукин Г. Л.* // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 4. С. 538–540.
5. *Кулак А. И., Пахомов В. П., Свиридов В. В., Щукин Г. Л.* // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 9. С. 1380–1383.
6. *Соколов В. Г., Кулак А. И., Свиридов В. В. и др.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1978. № 2. С. 19–21.
7. *Кулак А. И., Соколов В. Г., Свиридов В. В. и др.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1979. № 3. С. 3–6.
8. *Стрельцов Е. А., Пахомов В. П., Лазоренко-Маневич Р. М., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 2. С. 232–235.
9. *Poznyak S. K., Sviridov V. V., Kulak A. I., Samtsov M. P.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 340. P. 73–82.
10. *Poznyak S. K., Kulak A. I.* // Talanta. 1996. V. 43. P. 1607–1613.
11. *Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Кулак А. И. и др.* // Журн. науч. прикл. фотогр. и кинематогр. 1984. Т. 29, № 1. С. 23–26.
12. *Шичкова Т. А., Степанова Л. И., Свиридов В. В., Кулак А. И.* // Журн. науч. прикл. фотогр. и кинематогр. 1988. Т. 33, № 4. С. 276–280.
13. *Василевская Е. И., Свиридов В. В., Кунцевич Н. И., Кулак А. И.* // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26, № 10. С. 918–920.
14. *Poznyak S. K., Kokorin A. I., Kulak A. I.* // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 442. P. 99–105.

15. *Кулак А. И., Пахомов В. П., Щукин Г. Л.* // Электрохимия. 1979. Т. 15, № 11. С. 1698–1702.
16. *Стрельцов Е. А., Лазоренко – Маневич Р. М., Пахомов В. П., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 3. С. 365–368.
17. *Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Свиридов Д. В., Пахомов В. П.* // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 4. С. 546–548.
18. *Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И., Пахомов В. П.* // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 7. С. 1000–1002.
19. *Стрельцов Е. А., Лазоренко-Маневич Р. М., Пахомов В. П., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 8. С. 1148.
20. *Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И., Пахомов В. П.* // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 2. С. 208–211.
21. *Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Лазоренко-Маневич Р. М.* // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 2. С. 211–214.
22. *Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24, № 3. С. 226–231.
23. *Позняк С. К., Кулак А. И., Свиридов В. В.* // Электрохимия. 1983. Т. 20, № 7. С. 996–1000.
24. *Позняк С. К., Кулак А. Е.* // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 10. С. 1393–1395.
25. *Позняк С. К., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 11. С. 1531–1534.
26. *Позняк С. К., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 12. С. 1674–1678.
27. *Позняк С. К., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 1. С. 129–131.
28. *Позняк С. К., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 1. С. 126.
29. *Позняк С. К., Кулак А. И.* // Химия высоких энергий. 1990. Т. 25, № 1. С. 46–51.
30. *Poznyak S. K., Kulak A. I.* // Electrochim. Acta. 1990. V. 35, № 10. P. 1941–1949.
31. *Позняк С. К., Ивашкевич Л. С., Свиридов В. В. и др.* // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1990. Т. 26, № 2. С. 385–388.
32. *Poznyak S. K., Kulak A. I.* // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 278. P. 227–247.
33. *Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 1. С. 83–89.
34. *Макута И. Д., Свиридов В. В., Позняк С. К., Кулак А. И.* // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33, № 6. С. 538–541.
35. *Poznyak S. K., Kulak A. I.* // Sensors and Actuators B. 1994. V. 22. P. 97–100.
36. *Кулак А. И., Позняк С. К.* // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 7. С. 929–933.
37. *Кулак А. И., Позняк С. К.* // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 1. С. 29–32.
38. *Кулак А. И., Позняк С. К.* // Поверхность. 1985. № 5. С. 85–89.
39. *Свиридов Д. В., Позняк С. К., Свиридов В. В., Кулак А. И.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 25–30.
40. *Позняк С. К., Кулак А. И., Свиридов В. В.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 1. С. 35–40.
41. *Позняк С. К., Кулак А. И.* // Физ. и техника полупроводников. 1985. Т. 19, № 6. С. 1128–1131.
42. *Кулак А. И., Свиридов В. В., Позняк С. К.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 49–54.
43. *Poznyak S. K., Makuta I. D., Kulak A. I.* // Solar Energy Mater. 1989. V. 18, № 6. P. 357.
44. *Свиридов Д. В., Макута И. Д., Кулак А. И. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хім. 1993. № 1. С. 60–65.
45. *Позняк С. К., Кулак А. И., Макута И. Д.* // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35, № 9. С. 810–313.
46. *Sviridov D. V., Kulak A. I.* // Solar Energy Mater. and Solar Cells. 1995. V. 39, № 1. P. 49–53.
47. *Кулак А. И., Свиридов В. А., Пахомов В. П., Щукин Г. Л.* // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 1. С. 104–107.

48. *Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И., Пахомов В. П.* // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 7. С. 998–1000.
49. *Стрельцов И. А., Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 12. С. 1671–1674.
50. *Мычко Д. И., Мальченко С. Н., Кулак А. И. и др.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 4. С. 42–46.
51. *Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Мычко Д. И. и др.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 36–40.
52. *Streltsov E. A., Sviridov V. V., Kulak A. I. et al.* // Mater. Chem. Phys. 1990. V. 25, № 3. P. 315.
53. *Шевченко О. А., Свиридов В. В., Кулак А. И.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 5. С. 43–48.
54. *Shchukin D. G., Sviridov D. V., Kulak A. I.* // Int. J. Photoenergy. 1999. V. 1, № 1. P. 65–68.
55. *Talapin D. V., Sviridov D. V., Kulak A. I.* // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 489, № 1. P. 28–37.
56. *Талапин Д. В., Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 3. С. 313–320.
57. *Talapin D. V., Poznyak S. K., Sviridov D. V., Kulak A. I.* // Surf. Sci. 2000. V. 454–456. P. 1046–1051.
58. *Sviridov D. V., Kulak A. I.* // Thin Solid Films. 1991. V. 198. P. 191–198.
59. *Свиридов Д. В., Кулак А. И., Стрельцов Е. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. 1986. Сер. 2. № 1. С. 8–11.
60. *Макута И. Д., Позняк С. К., Кулак А. И., Стрельцов Е. А.* // Электрохимия. 1988. Т. 25, № 10. С. 1409–1411.
61. *Makuta I. D., Poznyak S. K., Kulak A. I., Streltsov E. A.* // Phys. Status Solidi: A. 1989. V. 111, № 3. P. 193–199.
62. *Макута И. Д., Позняк С. К., Кулак А. И. и др.* // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 2. С. 271–275.
63. *Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Макута И. Д.* // Электрохимия. 1989. Т. 25, № 9. С. 1274–1276.
64. *Makuta I. D., Poznyak S. K., Kulak A. I.* // Solid Sate Commun. 1990. V. 76, № 1. P. 65–69.
65. *Макута И. Д., Кулак А. И.* // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35, № 11. С. 1000–1003.
66. *Makuta I. D., Kulak A. I.* // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 2. P. 211–217.
67. *Makuta I. D., Poznyak S. K., Kulak A. I.* // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55, № 5. P. 447–451.
68. *Кулак А. И., Свиридов В. В., Позняк С. К. и др.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1987. № 4. С. 24–30.
69. *Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И.* // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33, № 5. С. 447–449.
70. *Poznyak S. K., Kulak A. I.* // Electrochim. Acta. 2000. V. 45, № 11. P. 1595–1605.
71. *Poznyak S. K., Pergushov V. I., Kokorin A. I. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103, № 8. P. 1308–1315.
72. *Poznyak S. K., Golubev A. N., Kulak A. I.* // Surf. Sci. 2000. V. 454–456. P. 396–401.
73. *Свиридов Д. В., Меженцев В. А., Кулак А. И.* // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18, № 5. С. 451–455.
74. *Свиридов Д. В., Ельцов А. В., Кулак А. И., Живич А. В.* // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19, № 1. С. 67–72.
75. *Позняк С. К., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 5. С. 654–660.
76. *Позняк С. К., Кулак А. И.* // Химия высоких энергий. 1985. Т. 13, № 2. С. 128–132.
77. *Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 8. С. 851–853.

78. *Свиридов Д. В., Кулак А. И., Аржанков С. И.* // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30, № 5. С. 433–435.
79. *Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 6. С. 856–859.
80. *Sviridov D. V., Kulak A. I.* // J. Inf. Rec. Mater. 1990. V. 18, № 1. P. 3–13.
81. *Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21, № 4. С. 343–347.
82. *Sviridov D. V., Kulak A. I., Shapiro B. I.* // J. Inf. Rec. Mater. 1987. V. 15, № 4. P. 243–250.
83. *Свиридов Д. В., Кулак А. И., Шапиро Б. И.* // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24, № 2. С. 151–155.
84. *Sviridov D. V., Kulak A. I.* // New J. Chem. 1991. V. 15, № 7. P. 539–544.
85. *Sviridov D. V., Kulak A. I., Shapiro B. I.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. V. 67, № 3. P. 377–383.
86. *Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32, № 6. С. 452–455.
87. *Свиридов Д. В., Кулак А. И.* // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 6. С. 856–859.
88. *Свиридов Д. В.* // Журн. научн. прикл. фотогр. и кинематогр. 1997. Т. 42, № 5. С. 33–44.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.138

Г. А. РАГОЙША, А. С. БОНДАРЕНКО

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ВЕЩЕСТВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК

1. ВИРТУАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Использование компьютеров в химической лаборатории позволяет не только автоматизировать работу оборудования, но и программно реализовать функции различных приборов. При этом виртуальные приборы имеют преимущества над своими аналогами из реального мира в том, что им непосредственно доступны возможности персонального компьютера по обработке и отображению информации. Особенно легко заменяются компьютерными программами приборы, измеряющие и анализирующие электрические сигналы: осциллографы, самописцы, спектроанализаторы и т. п. [1, 2]. Для реализации функций этих приборов в дополнение к стандартным устройствам персонального компьютера нужно иметь лишь аналого-цифровой преобразователь (АЦП), с помощью которого информация о параметрах электрического сигнала передается программе виртуального прибора, анализирующей сигнал и отображающей его на экране компьютера. Однако в связи с трудностью обеспечения высокого временного разрешения при измерении сигналов обычно используют более сложные аппаратные средства.

Для реализации различных воздействий на исследуемые объекты со стороны управляющей программы требуется цифроаналоговый преобразователь (ЦАП) и преобразователь напряжения электрического сигнала в механические, оптические и прочие воздействия, соответствующие содержанию выполняемого эксперимента (*actuator*). Сложные исполнительные механизмы могут снабжаться собственным цифровым интерфейсом для подключения к портам, имеющимся в персональном компьютере, или к дополнительным цифровым каналам, которые создаются в компьютере с помощью специальных плат расширения.

Компьютер совместно с подключенными к нему исполнительными механизмами и датчиками образует измерительно-управляющий комплекс (рис. 1), выполняющий функции программно реализованных приборов. Исследовательское оборудование на основе виртуальных приборов, подобно кухонному комбайну, может быть легко перенастроено на разные виды работ путем установки соответствующих датчиков и исполнительных механизмов. При этом многие приборы, например осциллографы, двухкоординатные и трехмерные самописцы, реализуются полностью программно без использования датчиков и исполнительных механизмов (исследуемый сигнал подается непосредственно на вход АЦП в компьютере).

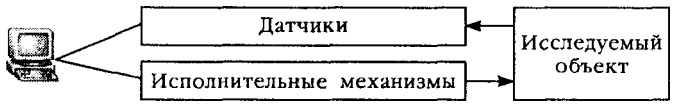


Рис. 1. Схема измерительно-управляющего комплекса на основе виртуальных приборов

Использование виртуальных приборов на основе персонального компьютера вместо автоматизации обычных приборов выгодно не только по экономическим соображениям. Дело еще в том, что с помощью виртуальных приборов можно реализовать сложные сочетания процессов измерения и управления, для которых часто не существует аппаратных аналогов.

Граница между виртуальными приборами и обычным компьютеризованным оборудованием, вообще говоря, не очень четкая. Кроме того, некоторые фирмы, производящие, по существу, виртуальные приборы, из маркетинговых соображений акцентируют внимание на аппаратной части оборудования, поскольку потребитель обычно охотнее платит деньги за осязаемую продукцию, чем за компьютерные программы. Термин «виртуальный прибор» чаще используют в тех случаях, когда самому пользователю изготовителем программ предоставляется возможность модифицировать функции или создавать новые приборы из готовых программных блоков. Широкому использованию последнего типа виртуальных приборов мир обязан американской фирме National Instruments, которую за ее монопольное положение в данной области называют [3] «Майкрософтом» компьютеризованных средств измерения и автоматизации. Недавно этой компанией выпущена уже шестая версия программной среды разработки виртуальных инструментов *LabVIEW* [4]. Разработка *LabVIEW* началась еще в те времена, когда персональный компьютер имел маломощный процессор, поэтому *LabVIEW* в значительной мере ориентирована на использование довольно дорогих внешних ресурсов. Так, в недавно разработанной версии *LabVIEW RT* [5], предназначенной для работы с виртуальными приборами реального времени, режим реального времени обеспечивается за счет использования второго процессора на вспомогательной плате, представляющей собой, по существу, специализированный и, вследствие этого, дорогостоящий компьютер. Процессор на плате сопряжения работает под управлением операционной системы реального времени, контролирующей датчики и исполнительные механизмы, а центральный процессор, работающий под Windows, обеспечивает взаимодействие с пользователем, обработку и визуализацию результатов.

Указанное разделение функций между центральным процессором компьютера и вспомогательным оборудованием обычно считалось необходимым для проведения измерений и управления в реальном времени. Однако в последние годы возможности для независимых разработчиков измерительных и управляющих систем реального времени значительно улучшились благодаря тому, что в процессорах персональных компьютеров стала внедряться поддержка операций и ресурсов, необходимых для программной реализации функций приборов. Фирма Intel недавно для облегчения использования новых возможностей своих процессоров не только программистами, пишущими на ассемблере, но и теми, кто создает программы на языках высокого уровня, в дополнение к низкоуровневым инструк-

циям [6] разработала целый ряд библиотек программных примитивов, объединенных под общим названием *Intel Performance Libraries* [7] и завершает разработку новой библиотеки *Intel Integrated Performance Primitives* [8]. Оба комплекта программных библиотек предназначены для реализации на языках высокого уровня функций, обычно являющихся принадлежностью специализированных процессоров. Для пользователей персональных компьютеров немалое значение имеет и то, что эти библиотеки распространяются фирмой Intel бесплатно, что позволяет получить в дополнение к компьютеру весьма полезный набор блоков для конструирования виртуальных приборов на основе центрального процессора. Для решения задач, которые будут рассматриваться далее, наиболее важны возможности входящих в *Intel Performance Libraries* библиотек *Signal Processing Library* [9] и *Math Kernel* [10]. Функции этих библиотек используют блоки XMM (eXtended MultiMedia) процессоров Pentium III и Pentium 4, а также MMX (MultiMedia eXtension) (последние имеются во всех новых процессорах Intel, начиная с Pentium MMX, и в совместимых с ними процессорах других фирм) для программной реализации в различных вариантах операционной системы Windows функций специализированных процессоров, применяемых для цифровой обработки сигналов, а также для быстрых математических преобразований массивов. Высокая скорость выполнения функций специализированных сигнальных процессоров программами, использующими указанные блоки центрального процессора, достигается с помощью SIMD (Single-Instruction Multiple-Data) технологии, основанной на параллельной обработке блоков данных процессором.

Происходящие в последние годы изменения возможностей центрального процессора уже находят отражение в конструкции самого персонального компьютера: функции модемов и различных специализированных устройств, обрабатывавших аудио и видеоданные, постепенно передаются центральному процессору, программно эмулирующему эти устройства.

Основу специализированных плат, обеспечивающих сопряжение приборов с компьютером в системах реального времени, до настоящего времени составляют главным образом процессоры Intel и AMD 486 [11]. Некоторую ненормальность ситуации, при которой в компьютере на основе мощного процессора Pentium III или Pentium 4 критические по времени операции по обработке сигналов выполняются его значительно более медленным предшественником, вынуждены были недавно признать даже специалисты National Instruments [12]. Предстоящая смена поколений персональных компьютеров, связанная с переходом на 64-разрядные процессоры, даст еще больше возможностей разработчикам виртуальных приборов решать задачи по измерению, обработке сигналов и управлению, используя базовые ресурсы персонального компьютера. Поэтому развиваемый нами подход к компьютеризации электрохимического эксперимента на основе виртуальных приборов, реализуемых с помощью центрального процессора персонального компьютера, нам представляется не только экономически целесообразным в условиях ограниченных возможностей приобретения дорогостоящих приборов, но и перспективным.

Читателю-химику, которому рассматриваемые здесь вопросы возможно уже показались далекими от химии, авторы хотели бы адресовать следующий аргумент. Американским химическим обществом изданы рекомендации для составления учеб-

ных программ для химических факультетов университетов [13], в которых среди обязательных вопросов для лабораторного практикума по основному курсу химии названо изучение техники компьютеризованных измерений. Точно так же, как использование Интернет всего за несколько лет из удела программистов превратилось в рутинный элемент работы специалистов почти в любой области, технологии химического эксперимента, использующие виртуальные приборы, скоро станут незаменимыми в химической лаборатории. Как и в случае разработки химических ресурсов Интернет, не следует ожидать, что все необходимые химикам виртуальные приборы создадут программисты, поскольку только сам экспериментатор-химик может разработать оптимальную схему проведения химического эксперимента.

2. СИСТЕМЫ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

Основным препятствием широкому внедрению виртуальных приборов являются трудности поддержки режима реального времени при взаимодействии компьютера с внешними устройствами. Реальным временем принято называть такой режим взаимодействия компьютерной программы с реальным миром, при котором задержки, связанные с техникой измерения и управления, не превышают величин, допускаемых в контексте решаемой задачи [5, 14]. Обычная для программ, работающих в среде Windows, точность порядка 10 мс может считаться достаточной для системы реального времени, взаимодействующей с человеком, однако для программы, измеряющей, например, изменение фазы зондирующего сигнала для расчета импеданса электрохимической системы, условие реального времени будет выполнено лишь в том случае, когда программные и аппаратные задержки малы по сравнению с измеряемым сдвигом фаз и, кроме того, все управляющие воздействия выполнены в заданные интервалы времени.

За распределение временных ресурсов в компьютере в основном отвечает операционная система (ОС). К ОС реального времени обычно относят ОС, имеющие средства поддержания режима реального времени при временах, меньших одной миллисекунды. При этом возможности ОС также зависят от используемого оборудования.

Современные компьютеры работают в многозадачном режиме, т. е. они одновременно выполняют несколько задач, часть из которых задается пользователем, а другая выполняется скрыто от пользователя самой ОС. Поскольку вся работа выполняется одним процессором, то кажущаяся одновременность на самом деле осуществляется в режиме поочередного выделения кванта времени, в течение которого каждая из задач может использовать процессор. Указанный режим использования процессора не приемлем для программ, которые должны иметь контроль над компьютером в строго определенные моменты времени. Поэтому многие программисты, пытаясь преодолеть ограничения многозадачности, отказываются от сервиса современных ОС и продолжают писать программы, обслуживающие оборудование в среде ОС DOS, которая хотя и не является операционной системой реального времени, но по крайней мере обеспечивает одной программе монопольное владение ресурсами компьютера. При этом, однако, теряется воз-

можность использования не только удобного графического интерфейса и другого сервиса современных ОС, но и не используются продвинутые возможности процессоров, о которых говорилось выше.

Хотя Windows и не является ОС реального времени, задачи реального времени при определенных условиях могут в ней выполняться, причем даже двумя способами: с использованием специальных расширений операционной системы (real-time extensions) [14, 15] или за счет недокументированных, но поддерживаемых Windows возможностей по передаче некоторых функций ОС пользовательской программе [16]. Расширения реального времени представляют собой специальную ОС реального времени, загружаемую в память компьютера до загрузки Windows и устанавливающую при этом режим управления временными ресурсами, имеющий приоритет над Windows, или (в других вариантах расширений реального времени) – изменения в ядре самой ОС, модифицирующие режим ее работы. Оба метода модификации ОС сопряжены с опасностью нарушения устойчивости управления компьютером и потерей некоторой части дефицитных временных ресурсов, затрачиваемых на организацию процесса управления ими.

Подход, основанный на передаче контроля временных ресурсов от операционной системы на уровень пользовательской программы, был рассмотрен одним из авторов данной работы в статье [16]. Этот подход предпочтителен для решения задач, допускающих разделение на фрагменты с разными уровнями контроля временных ресурсов.

На рис. 2 показана схема организации управления компьютером, используемая в программах *Потенциостат-3* [2] и *Быстрая импедансная спектроскопия* [17]. Двухуровневый режим контроля временных ресурсов позволяет совместить высокую точность (1 мкс) подачи управляющих воздействий и измерения отклика с использованием функций операционной системы.

На первый взгляд может показаться, что можно было бы воспользоваться более простой схемой: выполнить весь эксперимент в режиме реального времени и сохранить результаты измерений для последующей их обработки. Проверить это предположение можно простыми расчетами. Для получения, например, спектра импеданса с разрешением по потенциалу (см. подраздел 4) требуется произвести на каждом из значений потенциала до нескольких сотен тысяч элементарных непериодических процессов управления и измерения. Если шкала потенциала имеет 100 значений, то только количество подлежащих сохранению данных составит несколько десятков миллионов записей, содержащих информацию как минимум о времени измерения и соответствующих ему значениях тока и потенциала. Необходимость работы с таким объемом данных трудно совместима с поддержкой режима реального времени. Однако проблема не только в этом. Дело еще и в

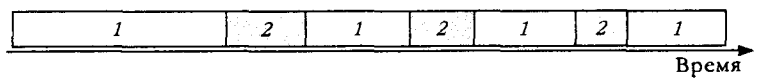


Рис. 2. Схема контроля временных ресурсов в виртуальных приборах, управляющих электрохимическим комплексом: *1* – контроль осуществляется операционной системой; *2* – контроль осуществляется системой реального времени пользовательской программы

том, что компьютер должен не только произвести заданные воздействия на изучаемую систему и зарегистрировать ее отклик, но и реагировать на различные ситуации (в заранее неизвестные моменты времени переключать диапазоны измерения тока на потенциостате [2], отслеживать другие ситуации, требующие корректировки) и информировать экспериментатора о ходе эксперимента. Одно из преимуществ виртуальных приборов по сравнению с обычным автоматизированным оборудованием как раз и заключается в их потенциальной способности «интеллектуально» реагировать на измеряемые данные. Выполнить все требования в ограниченном по возможностям режиме реального времени крайне трудно, независимо от того, чем этот режим поддерживается – самой пользовательской программой или специализированной ОС реального времени. В то же время блочная структура программы с чередованием разных режимов управления позволяет решать задачи, требующие соблюдения режима реального времени, эффективно и с малыми затратами. Подробнее мы проиллюстрируем наш подход в разделе 4 на примере недавно разработанной методики быстрой импедансной спектроскопии. Здесь же отметим, что согласование разных режимов контроля ресурсов в компьютере пока еще является трудоемкой задачей в связи с тем, что большую часть блоков программы, исполняемых в режиме реального времени, для обеспечения их эффективности приходится писать на языке ассемблера с довольно сложной оптимизацией [18] операций, выполняемых процессором (высокоуровневые функции из библиотек Intel работают в блоках программы, контролируемых Windows, но они не предназначены для использования в режиме жесткого реального времени). Многие произ-водители приборов именно из-за этого предпочитают использовать дорогостоящее оборудование там, где задачи уже можно успешно решать ресурсами обычного персонального компьютера.

3. КОМПЬЮТЕРИЗОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

Электрохимия является удобной областью для применения виртуальных приборов, поскольку в электрохимическом эксперименте измеряемые сигналы, как правило, изначально имеют электрическую природу и поэтому могут вводиться в компьютер непосредственно. Многие электрохимические методы можно реализовать почти полностью виртуально, используя электроды в качестве датчиков и реализуя все функции исполнительных механизмов с помощью цифроаналогового преобразователя. Однако выходная мощность ЦАП недостаточно велика для поляризации электродов с привычной для электрохимиков площадью поверхности и, кроме того, программное выполнение функции потенциостатирования электродов отнимает ресурсы процессора, которые в электрохимическом эксперименте могут использоваться с большей пользой. Поэтому мы почти во всех наших электрохимических методиках в качестве исполнительного механизма используем блок потенциостатирования потенциостата ПИ-50-1.

В исходном варианте потенциостат ПИ-50-1 предназначен для работы с импульсами, большими 1 мс, которые генерируются специальным прибором, поставляемым вместе с потенциостатом (Программатор ПР-8). Часть ограничений заложена

в самом программаторе и устраняется при формировании программы поляризации компьютером после внесения небольшой корректировки во входную цепь потенциостата [2]. Кроме того, компьютер позволяет расширить рабочий частотный диапазон потенциостата до 5 кГц с помощью программно реализуемой компенсации искажений сигнала, связанных с запаздыванием отклика.

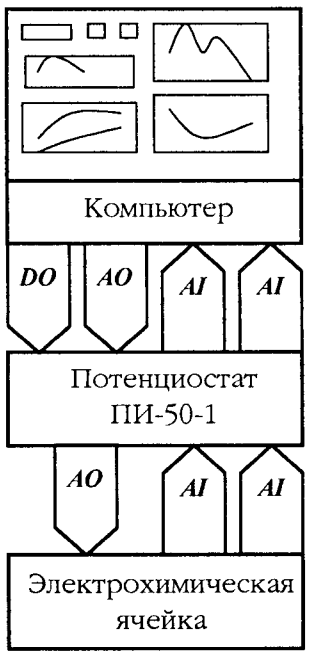


Рис. 3. Схема компьютеризованного электрохимического комплекса: *AI* – аналоговый ввод; *AO* – аналоговый вывод; *DO* – цифровой вывод

На рис. 3 показана схема взаимодействия компонентов компьютеризованного электрохимического комплекса, использующего потенциостат ПИ-50-1 в качестве исполнительного механизма виртуальных приборов. В методиках, которые будут рассматриваться далее, подача управляющего воздействия компьютером осуществлялась с помощью ЦАП платы DAS08Jr-AO (ComputerBoards), а аналоговый ввод – с помощью АЦП платы ADC100K 12-8 (Спецприбор). Обе платы имеют также цифровые каналы управления, позволяющие программно включать и выключать электрохимическую ячейку, а также переключать на потенциостате диапазоны измеряемого тока. Следует отметить, что эти платы по современным меркам относятся к разряду недорогих, не очень быстрых плат (они подключаются к ISA-шине компьютера, которая из-за малой пропускной способности уже постепенно начинает исключаться из конструкции новых компьютеров). Тем более показательны возможности данной системы, обеспечивающей работу виртуальных приборов с точностью до одной микросекунды. Подробно результаты тестирования системы аналогового ввода и вывода электрохимического комплекса рассмотрены в работах [2, 16]. Здесь мы также не будем подробно рассматривать вольтамперометрические методики, основанные на различных комбинациях линейной развертки потенциала и тока в сочетании с импульсными воздействиями. Эти методики, рассмотренные в работе [2], в совокупности образуют стандартный набор программ, аналогичный тому, который обычно прилагается к импортным потенциостатам. Отметим только некоторые существенные детали.

В программе *Потенциостат-1* для управления аналого-цифровым интерфейсом использовались высокоуровневые функции аналого-цифрового сопряжения и драйверы из *Universal Library* фирмы ComputerBoards. Эта фирма, переименованная недавно в Measurement Computing, является вместе с National Instruments одним из лидеров рынка систем аналого-цифрового сопряжения компьютеров с подключаемым оборудованием. В последующих версиях программы *Потенциостат* мы вынуждены были отказаться от *Universal Library* в связи с тем, что разработанные собственные механизмы взаимодействия с оборудованием оказались значительно более эффективными. Уже в первой версии программы *Потенциостат* (1998 г.) имелись виртуальные приборы для программной реализации функций осциллогра-

фа, самописца и программатора задающих напряжений. В последующих версиях был осуществлен переход к режиму реального времени, концепция организации которого была опубликована в начале 2000 г. в журнале разработчиков систем реального времени *Dedicated Systems Magazine* [16] (до 2000 г. журнал назывался *Real-Time Magazine*). Применение технологии управления электрохимическим экспериментом на основе системы реального времени [16] позволило создать виртуальные инструменты не только для методик, которые обычно реализуются с помощью компьютеризованных потенциостатов, но и для метода импедансной спектроскопии, который при его реализации в традиционном варианте предполагает использование специального дорогостоящего оборудования, а также для нового метода быстрой импедансной спектроскопии с разрешением по потенциалу [17], не реализованного с помощью обычных приборов.

4. БЫСТРАЯ ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ИС) в традиционном варианте [19] исследует зависимость импеданса (комплексного сопротивления переменному току) электрохимической системы от частоты переменного тока. Импеданс электрохимической системы состоит из активной (влияющей только на амплитуду переменного тока) и реактивной (изменяющей фазу зондирующего воздействия) составляющих. Активная составляющая импеданса обусловлена омическим сопротивлением электродов и раствора, а также протеканием электрохимических реакций. Реактивная составляющая импеданса обусловлена в первую очередь емкостным сопротивлением двойного электрического слоя и других составляющих электрохимической системы, имеющих электрическую емкость (слой объемного заряда в полупроводниковом электроде, тонкие пленки, поверхности которых выполняют роль обкладок конденсатора). Кроме того, на импеданс влияют процессы диффузии (в эквивалентной электрической схеме электрохимической системы последние обычно учитываются с помощью элемента Варбурга, который имеет как активную, так и реактивную составляющие). Спектры импеданса принято изображать в координатах Найквиста (зависимость реактивной составляющей от активной) и в координатах Боде (зависимость модуля импеданса и сдвига фаз от частоты).

В спектрах импеданса отражаются практически все интересующие электрохимика процессы, происходящие в электрохимической системе, даже те из них, которые не проявляются на вольтамперограммах. Однако метод ИС по ряду причин получил меньшее распространение, чем потенциодинамические вольтамперометрические методы. Во-первых, импедансные исследования требуют использования, наряду с потенциостатом, специального дорогостоящего оборудования. Во-вторых, получение спектров импеданса занимает довольно много времени, что в традиционных методах ИС не позволяет получать зависимость спектров импеданса от потенциала при обычных для потенциодинамических исследований скоростях развертки по потенциалу. Поэтому ИС используется в основном для изучения стационарных состояний электрохимической системы. Еще одно препятствие широкому применению ИС заключается в большей сложности расшифровки спектров импеданса по сравнению с вольтамперограммами.

Анализируя традиционно сложившуюся в электрохимии ситуацию с использованием потенциодинамических и импедансных методов исследования, мы пришли к выводу о том, что объединение этих методов в одном виртуальном приборе может дать существенный выигрыш при исследовании многих объектов, особенно в тех случаях, когда возможностей вольтамперометрии не хватает для выявления изменений на поверхности электрода и в области двойного электрического слоя, не отражающихся на величине постоянного тока, а обычная ИС не может дать необходимой информации о динамике процессов.

Следует отметить, что попытки разработки вариантов метода ИС, способных обеспечить разрешение по потенциалу, в последние годы предпринимаются регулярно [20, 21]. Для увеличения скорости записи спектров используют либо зондирующие воздействия, состоящие из многих частот, с последующим Фурье-преобразованием отклика из временной области в частотную область, с целью разложения сигнала на составляющие [20], либо Фурье-анализ хроноамперограмм при ступенчатом изменении потенциала электрода [21]. Один из вариантов приблизительной оценки изменения электрической емкости электрода в ходе записи вольт-амперограмм, основанный на анализе релаксационных кривых, использовался и в программе *Потенциостат-3* [2]. Сложность получения количественной информации в указанных методах связана с тем, что на стадии выполнения эксперимента трудно обеспечить достаточное разделение сигнала и шума. При этом возможности различных технических ухищрений ограничены тем, что для обеспечения линейности отклика нелинейной по своей природе электрохимической системы амплитуда воздействия не должна существенно превышать 10 мВ. Все сложное многочастотное воздействие должно быть упаковано в эти 10 мВ таким образом, чтобы отклик на каждой из десятков частот не только не был потерян, но и был бы количественно интерпретируемым как по амплитуде, так и по фазе.

В методиках, основанных на Фурье-преобразовании отклика, весь сигнал воспринимается интегрально. Между тем в системах реального времени возможна более тонкая организация эксперимента, с селективным по временной координате анализом отклика [17]. Суть того, что позволило нам преодолеть в программе *Быстрая импедансная спектроскопия* указанные выше ограничения, заключается в следующем. Позиционируя точно во времени с помощью системы реального времени сигналы сложной формы как на стадии воздействия, так и на стадии анализа, мы формируем программу, исследующую непериодический сигнал, в котором составляющие, соответствующие разным частотам, имеют вид, оптимальный для данного диапазона частот и согласованы друг с другом таким образом, чтобы для каждой из составляющих не связанная с ней часть отклика легко отфильтровывалась виртуальным инструментом, анализирующим отклик во временной области. На рис. 4 показаны примеры фрагментов зондирующего сигнала вместе с регистрируемым откликом и спектры импеданса в координатах Найквиста и Боде, формируемые виртуальным спектрометром непосредственно в ходе эксперимента из на первый взгляд малоинформативного отклика исследуемой системы. Как видно из рис. 4, зондирующий сигнал в целом непериодичен во времени и несимметричен относительно

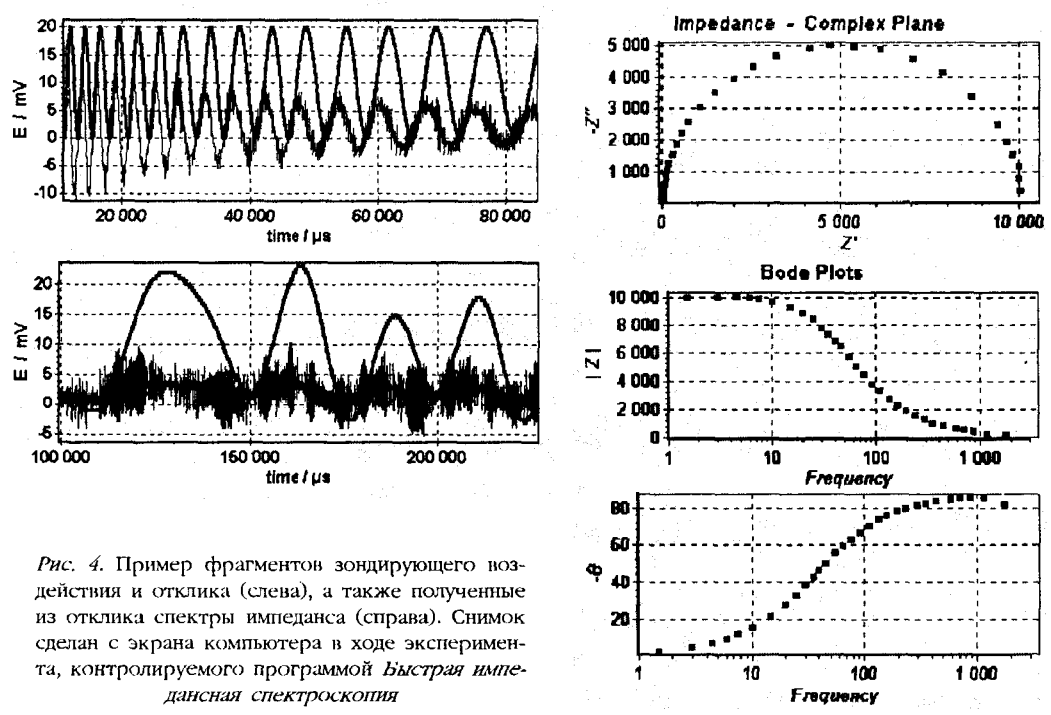


Рис. 4. Пример фрагментов зондирующего воздействия и отклика (слева), а также полученные из отклика спектры импеданса (справа). Снимок сделан с экрана компьютера в ходе эксперимента, контролируемого программой *Быстрая импедансная спектроскопия*

нуля по шкале потенциала (смещение по потенциалу позволяет получать зависимость составляющих импеданса от потенциала). Попутно заметим, что по виду приведенного на рис. 4 графика зависимости Найквиста электрохимик может сразу сказать, что исследуемая система в данном случае электрически эквивалентна конденсатору, емкость которого может быть рассчитана из спектра, и параллельно соединенному с ним омическому сопротивлению 10000 Ом, а сопротивление раствора и электродов приблизительно равны нулю. Электрические эквивалентные схемы и значения их параметров в более сложных случаях определяются путем анализа спектров методами нелинейной регрессии.

Имеется ряд программ нелинейной регрессии для ИС. Наиболее известная из них *LEVM* [22] написана Макдоналдом (автором монографии [19] по импедансной спектроскопии). В настоящее время она распространяется в качестве бесплатного приложения к спектрометрам электрохимического импеданса фирмы Solartron Instruments. Под именем *Ftengine* программа *LEVM* входит также в состав фирменного пакета программ *ZPlot*, обслуживающего оборудование для импедансных исследований Solartron Instruments. В последнем случае 16-разрядное ядро программы дополнено современным 32-разрядным графическим интерфейсом. Однако этого недостаточно для анализа данных непосредственно в ходе эксперимента, поскольку 16-разрядные алгоритмы анализа неэффективно используют процессор. Поэтому мы планируем встроить разрабатываемые нами более быстрые алгоритмы анализа спектров, использующие SIMD-технологию, непосредственно в программу, выполняющую эксперимент.

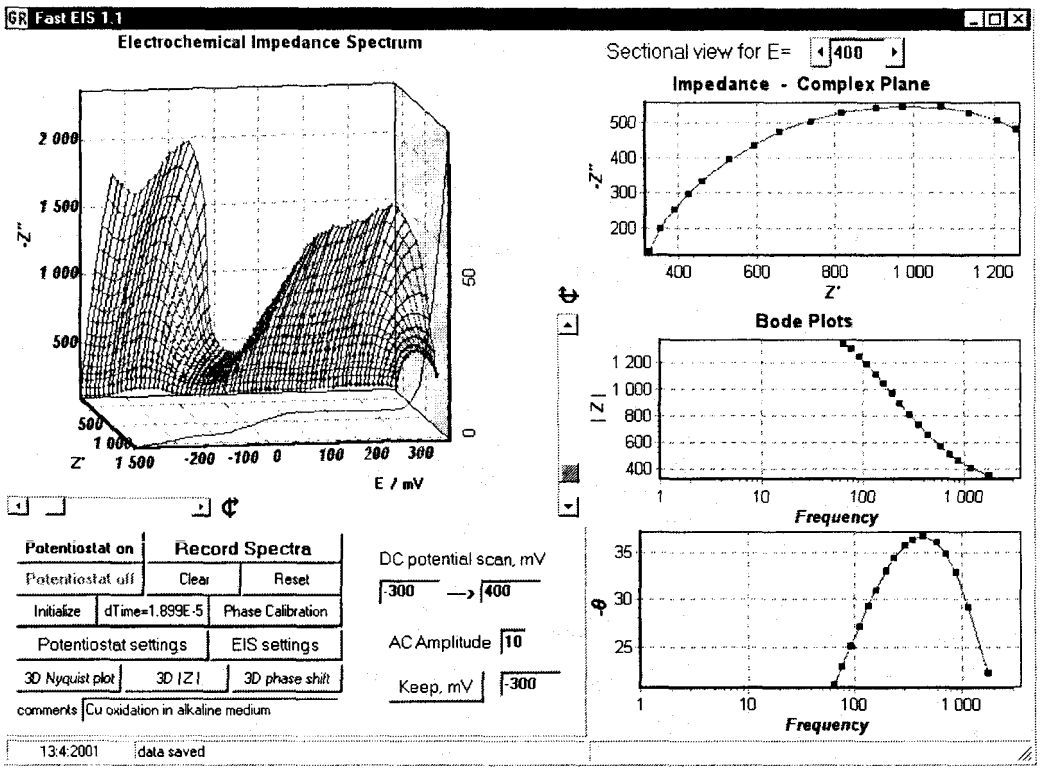


Рис. 5. Снимок экрана компьютера в ходе исследования реакции анодного окисления меди с использованием виртуальных приборов программы *Быстрая импедансная спектроскопия*

Спектры импеданса в координатах Найквиста и Боде типа тех, что показаны на рис. 4, представляют собой лишь один временной срез процесса, исследуемого методом быстрой импедансной спектроскопии. На рис. 5 показано, как выглядит экран компьютера при работе виртуальных приборов программы *Быстрая импедансная спектроскопия*, когда одновременно изучается зависимость импеданса электрохимической системы от частоты и потенциала. Спектры ИС, соответствующие разным значениям потенциала, появляются в ходе эксперимента на экране компьютера с частотой до 10 спектров в секунду, отображая в форме анимации влияние на импеданс изменения потенциала электрода. Максимальная частота кадров зависит от выбранной скорости развертки по потенциалу и шага, с которым изменяется потенциал, ширины анализируемого частотного диапазона и скорости процессора (мы использовали процессор Pentium III 450 МГц). После завершения эксперимента фильм можно прокрутить повторно в любом из направлений, кроме того, информация о зависимости импеданса от потенциала аккумулируется в трехмерных графиках в левой части экрана.

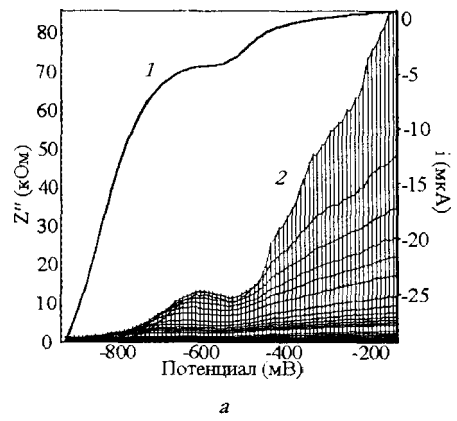
С целью экономии ресурсов компьютера на экран выводится трехмерный спектр лишь в одной из систем координат по выбору экспериментатора (для изменения системы координат достаточно щелкнуть указателем мыши по соответ-

ствующей кнопке под графиком). На передней грани параллелепипеда, содержащего трехмерный спектр импеданса, отображается также потенциодинамическая вольтамперограмма, которая получается в том же эксперименте. Как видно из рис. 5, потенциодинамический спектр импеданса имеет значительно более сложную структуру, чем потенциодинамическая вольтамперограмма.

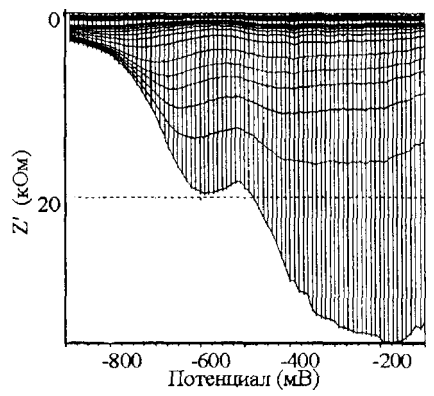
С помощью движков, расположенных справа и под трехмерным графиком, поверхность, изображающую зависимость импеданса от потенциала, после завершения эксперимента можно поворачивать по разным осям для визуальной оценки влияния потенциала на активную и реактивную составляющие, модуль импеданса и сдвиг фаз.

На рис. 6 трехмерные спектры импеданса, полученные в ходе катодного восстановления цитрата никеля на никелевом электроде, показаны в двух ракурсах, как зависимости активной и реактивной составляющих от потенциала. Вторая пара графиков под первыми двумя показывает спектры, реконструированные программой *Быстрая импедансная спектроскопия* из модели, рассчитанной из экспериментальных данных методом нелинейной регрессии. Соответствующая электрическая эквивалентная схема модели показана на врезке к рис. 6, *в*, где *Rs* – омическое сопротивление раствора; *Rf* – фарадеевское сопротивление, обусловленное электрохимической реакцией; *W* – импеданс Варбурга; CPE (constant phase element) – элемент, с помощью которого мы моделировали поведение двойного электрического слоя, одну из обкладок которого образует неоднородная изменяющаяся в ходе реакции поверхность электрода. Использование CPE вместо обычного конденсатора с электрической емкостью, равной емкости двойного электрического слоя, в эквивалентных схемах электрохимических систем позволяет более корректно учитывать зависимость импеданса двойного электрического слоя от частоты. Не углубляясь в детали, отметим, что характеризующий CPE параметр β, зависимость которого от потенциала показана на рис. 6, *д*, отражает процессы, связанные с изменением площади и некоторых качественных характеристик поверхности электрода в ходе реакции. Для последующего обсуждения на этом же рисунке приведена также зависимость параметра β для данных, полученных аналогичным образом при изучении реакции катодного восстановления цитрата никеля на медном электроде. На рис. 6, *е* приведена также зависимость константы Варбурга A_ω от потенциала, характеризующая диффузионные ограничения стадии разряда-ионизации на никелевом электроде.

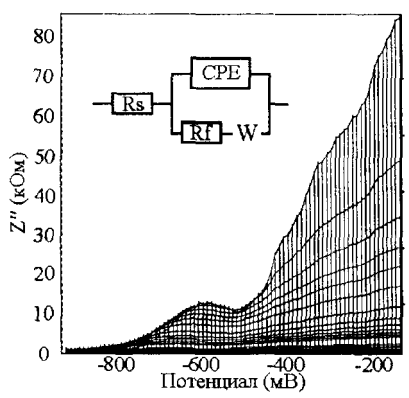
Рассмотрение результатов расчетов, приведенных на рис. 6, *д, е*, совместно с вольтамперометрическими данными позволяют сделать ряд выводов о том, как протекает катодное восстановление ионов никеля на исследовавшихся электродах. При катодном изменении потенциала Ni-электрода увеличение, а затем уменьшение до исходных значений параметра β в области от –350 до –550 мВ указывает на то, что на никелевом электроде быстро устанавливается стационарное состояние поверхности электрода, когда катодная реакция мало изменяет поверхность электрода. Лишь на стадии инициирования реакции, видимо, за счет формирования неравновесных дефектов на частично окисленной поверхности Ni, увеличивающего поверхность и качественно изменяющего ее состояние, в ходе катодной развертки потенциала происходит непродолжительное увеличение пара-



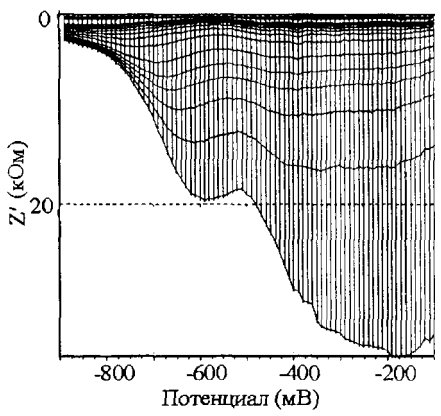
а



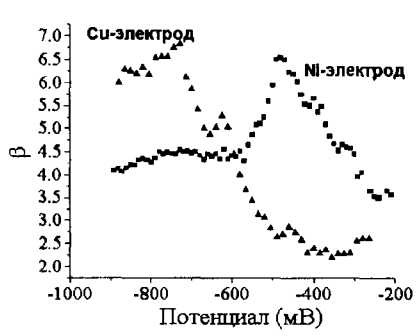
б



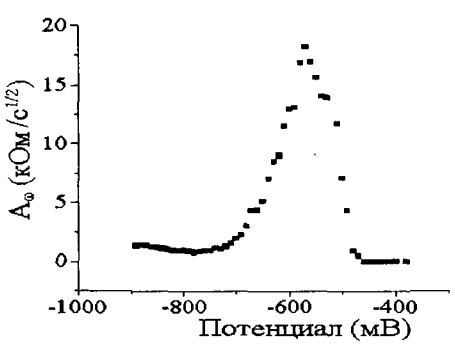
в



г



д



е

Рис. 6. Потенциодинамические спектры импеданса никелевого электрода в реакции катодного восстановления цитрата никеля и результаты их математической обработки: *а, б* – экспериментальные данные; *Z'* и *Z''* – активная и реактивная составляющие импеданса (кривая *1* – вольтамперограмма, приведена для сравнения со спектрами импеданса, линии в спектрах импеданса (*2*), имеющие преимущественно горизонтальную ориентацию, представляют собой линии постоянной частоты); *в, г* – спектры, реконструированные из модели, рассчитанной методом нелинейной регрессии из экспериментальных данных; *д, е* – зависимости рассчитанных параметров модели от потенциала (см. текст)

метра β. В случае осаждения Ni на Cu-электроде формирование новой фазы протекает значительно сложнее через стадию роста зародышей, проявляющуюся в более значительном увеличении β. Смещение пика на зависимости β от потенциала к меньшим значениям потенциала характеризует увеличение перенапряжения катодной реакции при замене Ni на Cu. Интересную дополнительную информацию дает константа Варбурга, которая, как видно из рис. 6, *е*, сначала сильно увеличивается (около –500 мВ) в ходе катодной развертки потенциала, а затем уменьшается почти до исходного значения. Поскольку уменьшение диффузионных ограничений происходит на фоне увеличения катодного тока при установившемся стационарном состоянии поверхности электрода, то можно утверждать, что при потенциалах, меньших –700 мВ, уже не катодное восстановление цитрата никеля, а другая реакция (судя по тому, что вторая реакция не испытывает сильных диффузионных ограничений – это катодное восстановление водорода) отвечает за перенос основной части заряда через границу раздела фаз.

Напомним последовательность действий, которая приводит к рисункам, позволившим сделать приведенные выше заключения. В ходе ступенчатой развертки по потенциалу в режиме реального времени исследуется отклик электрохимической системы на сложное, сформированное программой воздействие малой амплитуды. При этом на каждой ступеньке потенциала программой выполняется обработка результатов, дающая большое количество частотных зависимостей импеданса, которые обычно называются спектрами импеданса. Затем уже сами полученные спектры исследуются на зависимость от потенциала, и именно на этом втором уровне анализа, соединяющем информацию о зависимости импеданса от частоты и от потенциала, делаются выводы о природе исследуемого процесса.

Мы специально рассмотрели пример с относительно легко интерпретируемыми спектрами и остановились на полуколичественной интерпретации зависимостей импеданса от потенциала. Параметры, определяемые на стадии нелинейной регрессии данных, содержащихся в спектрах импеданса, являются функциями физико-химических характеристик системы. Поэтому можно пройти еще один уровень математической обработки и получить информацию о константах скоростей реакций, коэффициентах диффузии и т. п. Точность, обеспечиваемая нашей технологией эксперимента, судя по качеству графиков зависимостей, получаемых на втором уровне анализа, может быть достаточной для количественного определения физико-химических констант. Основная проблема, однако, не в точности измерений, а в глубине теоретических моделей, описывающих электрохимический импеданс. Многие предположения, на которых базируется количественная теория электрохимического импеданса, к наноразмерным системам применимы лишь ограниченно. Например расчеты, основанные на импедансе Варбурга, обычно предполагают соответствие эксперимента модели полубесконечной диффузии к плоской поверхности, что даст ошибку при описании теми же уравнениями диффузии реагентов к зарождающимся частицам новой фазы. Аналогичные проблемы возникают и при рассмотрении структуры двойного электрического слоя на малых частицах, параметров, характеризующих полупроводниковые свойства зарождающихся фаз и протекающих на них электрохимических реакций. Недостаточная разработанность количественной теории электрохимического импеданса микроге-

терогенных систем объективно связана с рассмотренной выше сложностью получения точных экспериментальных результатов в традиционных методах импедансной спектроскопии, особенно в тех случаях, когда анализируются зависимости характеристик от потенциала. Электрохимия наноструктур в целом еще лишь формируется как совокупность экспериментальных методов и теоретических моделей. Поэтому вслед за шагом, сделанным в продвижении импедансной спектроскопии в область потенциодинамических исследований, для эффективного использования новых методик потребуется сделать соответствующий шаг и в теории импеданса нестационарных наноразмерных систем.

В заключение подведем некоторые итоги нашей работы по разработке виртуальных электрохимических приборов.

1. Применение двухуровневой организации управления ресурсами компьютера [16] позволило разработать виртуальные приборы, сочетающие в себе прецизионное управление электрохимическим экспериментом с эффективными анализом и визуализацией результатов непосредственно в ходе эксперимента.

2. На основе виртуальных приборов и компьютеризованного электрохимического комплекса [2,16], разработанного для вольтамперометрических исследований, без использования дополнительных аппаратных средств создана потенциодинамическая методика быстрой импедансной спектроскопии, позволяющая исследовать одновременно зависимость импеданса от частоты и потенциала, что существенно расширило возможности импедансного метода исследования электрохимических систем.

3. Показана эффективность и перспективность решения проблемы обеспечения химиков современным исследовательским оборудованием за счет создания компьютерных программ, реализующих как функции существующих приборов, так и функции новых приборов, не имеющих аппаратных аналогов.

ЛИТЕРАТУРА

1. PC based measuring devices. Http://www.etcsk.com/main.html (accessed April 2001).
2. *Рагойша Г. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 3. С. 8–17.
3. *Allerhand A., Dobie-Galuska A.* // Chem. Educator. 2000. V. 5. P. 71–76.
4. LabVIEW Version 6.0 upgrade notes. National Instruments ref. 321780C–01. National Instruments, 2000.
5. Real-time made easy with National Instruments LabVIEW RT. National Instruments white paper. 2001.
6. Intel architecture software developer's manual. V. 1–3. Intel ref. 243190–243192. Intel Corporation. 1997–1999.
7. *Taylor S.* An overview of the Intel Performance Libraries. Intel Corporation. 2001.
8. Intel Integrated Performance Primitives v1. 0 beta 2. Product release notes. Intel Corporation. 2001.
9. Intel Signal Processing Library reference manual. Intel ref. 630508–012. Intel Corporation, 2000.
10. Intel Math Kernel Library reference manual. Intel ref. 630813–010. Intel Corporation, 2000.
11. National Instruments Real-Time Product Selection Guide. Http://www.ni.com/labviewrt/350548a-01.pdf (accessed April 2001).
12. *Butcher T.* // National Instruments Developer Insights, February 2. 2001.

21. Зак. 2459.

13. Undergraduate professional education in chemistry: guidelines and evaluation procedures; American Chemical Society. Washington, DC, 1999.

14. *Timmerman M.* // Real-Time Magazine. 1997. № 2. P. 6–13.

15. *Timmerman M.* // Real-Time Magazine. 1998. № 3. P. 11–17.

16. *Ragoisha G. A.* // Dedicated Systems Magazine. 2000. № 2. P. 33–36.

17. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. World Scientific. 2001. P. 308–312.

18. Intel architecture optimization reference manual. Intel ref. 245127–001. Intel Corporation. 1999.

19. *MacDonald J. R.* Impedance spectroscopy. N. Y., 1987.

20. *Schiewe J., Hazi J., Vicente-Beckett V. A., Bond A. M.* // J. Electroanal. Chem. V. 451. 1998. P. 129–138.

21. *Yoo J. S., Park S. M.* // New trends on electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise analysis symposium: the 198th meeting of the Electrochemical Society. Phoenix. 2000. P. 346.

22. *Macdonald R.* LEVM manual. Version 7.11. // J. Ross Macdonald and Solartron Group Limited. 1999.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 535.337

М. В. АРТЕМЬЕВ

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНСАМБЛЯХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ И МИКРОСТРУКТУРАХ ТИПА «КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ В ФОТОННЫХ ТОЧКАХ»

ВВЕДЕНИЕ

Химия и физика полупроводниковых наноструктур являются в последние несколько лет одними из наиболее динамично развивающихся областей современных естественных наук. Большой интерес к различного рода искусственно создаваемым полупроводниковым структурам типа квантовых ям, квантовых проводов и квантовых точек связан с тем, что при переходе от объемных, или макроскопических, полупроводниковых структур к микро- и наноразмерным структурам их оптические, электрические, электрохимические, каталитические свойства могут коренным образом изменяться. Под полупроводниковыми наноструктурами обычно подразумеваются объекты размером менее нескольких сот нанометров (нижней границей является размер атома или молекулы, но это достаточно условно). В таких объектах, например полупроводниковых наночастицах или нанокристаллах, могут наблюдаться различные эффекты, напрямую связанные с квантовой природой материи. В частности, в последние годы получено большое количество интересных и порой необычных экспериментальных данных о существовании эффекта размерного квантования в нанокристаллах хорошо изученных полупроводниковых соединений группы A_2B_6 [1, 2]. В обычных объемных полупроводниках имеется так называемая запрещенная зона, внутри которой не существует собственных разрешенных энергетических уровней для электронов и дырок. Выше и ниже по энергии запрещенной зоны электроны и дырки образуют континуум состояний, при этом экситонные состояния не учитываются и при комнатной температуре могут не приниматься во внимание. Когда размер полупроводниковой структуры, например нанокристалла, приближается или становится меньше по величине так называемого боровского радиуса экситона (связанной электрон-дырочной пары), разрешенные энергетические состояния электрон-дырочных пар становятся квантизованными по энергии, превращаясь из континуума в набор дискретных уровней. В таком случае говорят о структурах с размерным квантованием, или квантоворазмерных структурах.

Исследование физических и химических свойств квантоворазмерных структур является интересным и увлекательным не только с точки зрения познавания фундаментальных свойств материи. Подобные квантоворазмерные наноструктуры находят широкое применение в современной индустрии, быту, системах связи и т. д. Например, широко используемые в настоящее время миниатюрные полупроводниковые лазеры на основе полупроводниковых гетероструктур с квантовыми ямами и квантовыми точками функционируют в системах оптоволоконной связи, проигрывателях компакт-дисков и пр. Подобные структуры производятся с использованием сложных и дорогостоящих комплексов для молекулярной эпитаксии и других современных hi-tech методов. Однако большое количество разнообразной и интересной информации о свойствах квантоворазмерных структур, в частности квантовых точек, может быть получено и на основе более простых и более дешевых в изготовлении структур из полупроводниковых нанокристаллов, получаемых методами «мокрой» коллоидной химии, лазерной абляции, испарения и т. д. Автор данной статьи в течение ряда лет занимается синтезом и изучением свойств нанокристаллов халькогенидов кадмия, цинка, ртути, поэтому главное внимание в данной работе будет уделено свойствам именно этого класса квантоворазмерных структур. Однако необходимо подчеркнуть, что обсуждаемые ниже эффекты и явления присущи не только полупроводниковым нанокристаллам, но и другим классам квантоворазмерных структур типа эпитаксиально выращиваемых квантовых ям, квантовых проводов и точек.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Подавляющее большинство исследований в области химии и физики полупроводниковых нанокристаллов, выполненное к настоящему времени, относится к свойствам индивидуальных изолированных нанокристаллов. Под изолированными нанокристаллами здесь имеется в виду ситуация, когда на их свойства не оказывают влияние соседние нанокристаллы, даже в случае плотноупакованных структур. В частности, оптические свойства нанокристаллов селенида кадмия CdSe, полученных методом термолиза соответствующих металлоорганических прекурсоров в среде высококоординирующего растворителя триоктилфосфиноксида (латинская аббревиатура TOPO), остаются практически неизменными как в сильноразбавленных коллоидных растворах, так и в тонких плотноупакованных пленках [3]. Первоначальный интерес к оптическим и иным свойствам изолированных невзаимодействующих на электронном уровне полупроводниковых нанокристаллов связан с нетривиальными свойствами этих, по существу, неординарных объектов, в идеале обладающих свойствами мезоскопических атомов («искусственные атомы», «artificial atoms») и будучи в сотни и тысячи раз большими по размеру. Проявление коллективных свойств взаимодействующих (здесь имеется в виду не химическое, а физическое взаимодействие на электронном уровне) между собой нанокристаллов только усложнило бы общую картину индивидуальных свойств нанокристаллов. Однако за последние десять лет усилиями многих научных групп

в разных странах удалось накопить большой объем данных о свойствах изолированных полупроводниковых нанокристаллов различных соединений и с очевидностью возник вопрос: могут ли «искусственные атомы», в роли которых выступают полупроводниковые нанокристаллы, взаимодействовать (физически) между собой, образуя объекты, обладающие коллективными свойствами, наподобие двухатомных и многоатомных молекул. Вопрос этот является интересным не только с точки зрения изучения фундаментальных свойств материи. Оптические свойства ансамбля взаимодействующих нанокристаллов могут коренным образом отличаться от таковых для изолированных нанокристаллов, и это отличие может быть использовано для создания оптоэлектронных устройств нового поколения с параметрами, регулируемыми простым изменением плотности упаковки (объемной концентрации) нанокристаллов в тонких пленках.

Рассмотрим, какие явления могут происходить при переходе от изолированных нанокристаллов к ансамблю плотноупакованных взаимодействующих нанокристаллов. Необходимо подчеркнуть, что коллективные свойства в ансамблях нанокристаллов являются функцией расстояния между соседними нанокристаллами. Очевидно, что коллективные эффекты будут проявляться наибольшим образом при плотном соприкосновении соседних нанокристаллов, тогда как идеальный случай изолированного нанокристалла предполагает разделение соседних нанокристаллов на бесконечное расстояние, что, конечно же, немыслимо в эксперименте. В реальном случае, как показывают предварительные эксперименты, нанокристаллы, находящиеся на расстоянии более 10 диаметров, можно с большой точностью считать изолированными [4]. При поглощении фотона (однофотонный процесс) в индивидуальном полупроводниковом нанокристалле, например CdSe, генерируется электрон-дырочная пара. При уменьшении размера нанокристалла ниже определенного параметра – боровского радиуса экситона, физические границы нанокристалла начинают играть роль потенциальных стен для волновых функций электрона и дырки, приводя к появлению эффекта размерного квантования. Электрон и дырка становятся связанными в потенциальной яме нанокристалла и приближенно могут быть описаны моделью водородоподобного атома. Такая связанная электрон-дырочная пара (экситон) обладает дискретными энергетическими уровнями, подобно атому водорода. При этом так же, как и в атоме водорода, возникают оптические переходы между различными энергетическими уровнями связанной электрон-дырочной пары. Такие оптические переходы при низких температурах теоретически должны представлять собой набор дискретных полос в спектрах поглощения. В реальных нанокристаллах всегда существуют механизмы, приводящие к уширению оптических переходов, и вместо узких дискретных полос в спектрах поглощения мы наблюдаем несколько уширенных пиков, превращающихся в сплошной спектр состояний при больших энергиях фотона. Энергия фотона оптических переходов в спектрах поглощения зависит от диаметра нанокристалла и с его уменьшением увеличивается (спектр сдвигается в голубую область). Такой голубой сдвиг является макроскопическим проявлением эффекта размерного квантования в полупроводниковых нанокристаллах и связан с увеличением потенциальной энергии экситона при увеличении глубины потенциальной ямы (уменьшении размера нанокристалла). Значительная часть исследований оптических

свойств полупроводниковых нанокристаллов в режиме сильного размерного квантования посвящена влиянию на спектры поглощения или фотолюминесценции размеров нанокристаллов, степени монодисперсности, фазового состава, состояния поверхности, окружающей среды, оптического возбуждения, внешнего электрического и магнитного поля и др. [1, 2].

Физические границы нанокристалла не являются абсолютным барьером для волновых функций электрона и дырки (потенциальная яма не является бесконечно глубокой). Вместо этого волновые функции экспоненциально спадают в окружающем пространстве за пределами нанокристаллов [5]. Хорошо известно влияние различных внешних факторов (состав газовой атмосферы, наличие особого сорта молекул, присутствие растворителя), наличия поверхностной стабилизирующей оболочки из органических и неорганических соединений на квантовый выход фотолюминесценции ряда полупроводниковых нанокристаллов в тонких пленках и коллоидных растворах. В частности, присутствие молекул пиридина в растворе или на поверхности нанокристаллов CdSe приводит к тушению экситонной фотолюминесценции нанокристаллов. Наличие же на поверхности нанокристаллов CdSe эпитаксиальной оболочки ZnS или CdS практически полностью подавляет негативное влияние посторонних молекул пиридина [6]. Указанный эффект является доказательством того, что волновые функции электрона или дырки могут перекрываться с таковыми от посторонних молекул, приводя к эффективному переносу энергии от экситона к молекуле-тушителю фотолюминесценции. Наличие же на поверхности нанокристалла оболочки из более широкозонного материала (ZnS, CdS) приводит к появлению дополнительного потенциального барьера для волновых функций и существенному уменьшению вероятности их взаимодействия с волновыми функциями посторонних молекул.

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНСАМБЛЯХ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Предположим теперь, что в отсутствие посторонних молекул полупроводниковые нанокристаллы в режиме сильного размерного квантования начинают сближаться. В эксперименте это можно реализовать путем увеличения объемной концентрации нанокристаллов в тонких пленках за счет уменьшения концентрации пленкообразующего агента (полимера и др.). В предельном случае мы получим структуру из плотноупакованных, соприкасающихся друг с другом нанокристаллов. Однако реальные нанокристаллы практически всегда содержат на поверхности монослой молекул-стабилизаторов (меркаптосоединения, TOPO, пиридин и т. д.). Ниже будет показано, что наличие такого разделительного слоя между нанокристаллами может негативным образом повлиять на формирование коллективных состояний в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов. В случае плотноупакованных нанокристаллов априори следует ожидать возможность перекрытия волновых функций электронов и дырок соседних нанокристаллов с образо-

ванием коллективных электронных или дырочных уровней, между которыми также возможны оптические переходы, наблюдаемые в спектрах поглощения.

Для экспериментальной проверки изложенной выше гипотезы о возможности формирования коллективных электронных состояний в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов специальным образом были синтезированы ультрамалые нанокристаллы селенида кадмия диаметром около 1,8 нм, содержащие на поверхности монослой из молекул пиридина в качестве стабилизатора. Выбор данного типа нанокристаллов диктовался необходимостью соблюдения двух основных параметров для наблюдения коллективных эффектов: малой эффективной массы электронов и дырок вместе с достаточно большим боровским радиусом экситона; высокой монодисперсностью нанокристаллов, т. е. возможно более узким распределением по размерам. Соблюдение первого параметра вкупе со сверхмалыми размерами нанокристаллов должно обеспечить режим сильного размерного квантования и, как следствие, значительную протяженность волновых функций электронов и дырок за пределы отдельного нанокристалла. В этом плане нанокристаллы селенида кадмия удобны также и тем, что даже для очень малых нанокристаллов полосы экситонного поглощения лежат в видимой области, что удобно для наблюдения. Что касается необходимости соблюдения высокой монодисперсности нанокристаллов, то этот параметр является наиболее существенным для наблюдения коллективных эффектов. Широкое распределение по размерам нанокристаллов, получаемое при обычных методах синтеза, приводит к тому, что из-за голубого сдвига полос экситонного поглощения в нанокристаллах при уменьшении их размеров возникает так называемое неоднородное уширение полос поглощения. Экситонные полосы размываются и вместо острых пиков наблюдаются слабо выраженные пологие максимумы и минимумы в спектрах поглощения, что серьезным образом затрудняет наблюдение достаточно тонких оптических эффектов, связанных с появлением коллективных состояний в ансамблях нанокристаллов.

Метод синтеза высокомонодисперсных нанокристаллов CdSe основан на реакции между ацетатом кадмия и селеномочевиной в пиридине при температуре 80–90 °C и интенсивном перемешивании. Концентрация ионов кадмия составляет 10^{-3}–10^{-2} М и соотношение концентраций Cd^{2+}: селеномочевина должна составлять 2:1. Формирующиеся нанокристаллы CdSe образуют желто-оранжевый коллоидный раствор в пиридине [4]. Нанокристаллы стабилизированы оболочкой из молекул пиридина, связанных с поверхностными атомами кадмия. Спектр оптического поглощения при комнатной температуре коллоидного раствора, в котором нанокристаллы можно рассматривать как полностью изолированные, представляет собой серию острых пиков ниже 400 нм. Ширина первого пика при λ = 380 нм менее 10 нм, что говорит о высокой монодисперсности нанокристаллов. Методом широкоугловой дифракции рентгеновских лучей установлено, что средний размер нанокристаллов составляет 1,6–1,8 нм, кристаллическая структура преимущественно гексагональная с возможными искажениями вследствие сверхмалого размера нанокристаллов. Оптические и структурные свойства синтезированных нанокристаллов CdSe практически совпадают с литературными данными для аналогичных нанокристаллов, синтезированных по другим методикам [7]. На основании этих данных сделан вывод, что нанокристаллы CdSe, синтезированные в пиридине,

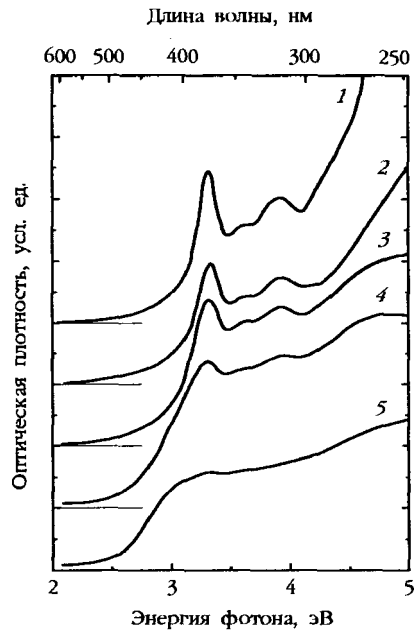


Рис. 1. Спектры поглощения (300 К) тонких пленок нанокристаллов CdSe с различной объемной концентрацией ПЭГ в пленках:
1 – 37 %; *2* – 18 %; *3* – 3 %; *4* – 1 %; *5* – 0 %

представляют собой кластеры так называемого «магического» размера с ядром $(CdSe)_{40}$, окруженным оболочкой из молекул пиридина. «Магический» размер соответствует термодинамически стабильному кластеру с полностью заполненной оболочкой. Таким образом, присутствие молекул пиридина в процессе синтеза приводит к формированию нанокристаллов CdSe строго определенных размеров, и требование высокой монодисперсности нанокристаллов для наблюдения коллективных эффектов соблюдается автоматически.

Тонкопленочные образцы для изучения оптических свойств ансамблей CdSe нанокристаллов с различной плотностью упаковки готовились путем нанесения коллоидного раствора нанокристаллов в пиридине на поверхность кварцевых стекол и высушивании при комнатной температуре. Для получения тонких пленок с изолированными нанокристаллами в коллоидный раствор добавлялось расчетное количество связующего полимера полиэтиленгликоля (ПЭГ), образующего на поверхности кварцевых подложек прозрачные пленки высокого оптического качества с внедренными нанокристаллами CdSe. Среднее расстояние между нанокристаллами регулировалось путем изменения относительной концентрации ПЭГ в коллоидном растворе и соответственно в пленке. Необходимо подчеркнуть, что реальное расположение нанокристаллов в пленке ПЭГ является случайным с некоторым распределением по расстояниям между нанокристаллами от плотноконтактирующих, до весьма удаленных друг от друга. Среднее расстояние между нанокристаллами в каждом образце вычислялось исходя из объемной концентрации нанокристаллов и ПЭГ.

На рис. 1 представлены спектры поглощения тонких пленок нанокристаллов CdSe, содержащих различное количество ПЭГ в качестве связующего.

При объемной концентрации ПЭГ в пленках нанокристаллов более 40 % в спектрах поглощения наблюдается узкий пик поглощения около 380 нм и несколько более широких пиков при меньших длинах волн. Причем дальнейшее повышение концентрации ПЭГ не приводит к каким-либо заметным изменениям в спектрах. Следовательно, при указанных концентрациях ПЭГ в пленках можно говорить о наличии изолированных нанокристаллов CdSe, и оптические спектры таких пленок характеризуют свойства ансамбля невзаимодействующих нанокристаллов. Уменьшение объемной концентрации ПЭГ ниже примерно 20 % приводит к заметному уширению полос поглощения и их сдвигу в красную область (область больших длин волн, или меньших энергий фотона). При полном отсутствии ПЭГ в пленках, когда нанокристаллы образуют плотноупакованный ансамбль, спектр

поглощения является практически бесструктурным и напоминает спектр объемного полупроводника. Такая эволюция спектров поглощения нанокристаллов CdSe с увеличением их объемной концентрации в пленках свидетельствует о существенном изменении структуры энергетических уровней нанокристаллов при их взаимодействии. Как уже говорилось выше, в силу эффекта размерного квантования изолированные нанокристаллы CdSe обладают дискретными энергетическими уровнями, что проявляется в спетрах в виде узких полос поглощения. При уменьшении расстояния между нанокристаллами волновые функции электронов и дырок соседних нанокристаллов начинают перекрываться, образуя коллективные состояния. Исходные индивидуальные дискретные энергетические уровни трансформируются в коллективные миниподуровни, что приводит к значительному уширению оптических переходов, что и наблюдается в эксперименте. Поскольку эффективная масса электрона в CdSe значительно меньше массы дырки, можно говорить о формировании преимущественно коллективных делокализованных электронных состояний, тогда как дырочные состояния остаются локализованными в пределах отдельного нанокристалла. Следует отметить, что делокализация электронных состояний имеет место, по-видимому, в пределах определенного ансамбля или перколяционного кластера нанокристаллов, состоящего из небольшого количества ближайших соседей. Поскольку расположение нанокристаллов в плотноупакованной пленке является случайным, дальнодействующая делокализация, например, в пределах всего образца невозможна.

Формирование коллективных делокализованных электронных состояний в тонких пленках плотноупакованных нанокристаллов CdSe является исключительно чувствительным к расстоянию между нанокристалами. Достаточно отметить, что изменение концентрации ПЭГ от 0 до 37 % на рис. 1 соответствует увеличению среднего расстояния между нанокристаллами всего на 1,5–2 нм. Поскольку процесс формирования коллективных состояний является функцией размера нанокристаллов и расстояния между ними, было проведено теоретическое моделирование влияния этих параметров на степень делокализации электронных состояний в нанокристаллах CdSe [8]. В качестве модели рассматривалась система из 3375 (15^3), расположенных в ячейках фрагмента кубической решетки со стороной $15L$. Для того чтобы учесть случайное распределение нанокристаллов в пленке, неупорядоченное расположение потенциальных ям в модели задавалось по усеченному гауссовому закону для их координат относительно узлов регулярной кубической решетки размером L. Причем максимальное отклонение не превышает $L/2$, равного среднему расстоянию между нанокристаллами. Для расчетов использовалась эффективная масса электронов в объемном селениде кадмия. На рис. 2 представлена трехмерная диаграмма зависимости числа делокализованных состояний от радиуса нанокристаллов (потенциальных ям) и среднего расстояния между ними.

Если проанализировать число делокализованных состояний в зависимости от параметра R/L, то модель предсказывает, что для больших нанокристаллов (R = = 1,5–2 нм) существенная делокализация наступает при R/L близком к 0,5. Это значение близко к величине 0,52, соответствующей плотнейшей упаковке шаров одинакового диаметра в простую кубическую решетку. Это означает, что для нанокристаллов CdSe диаметром более 4 нм практически невозможно получить

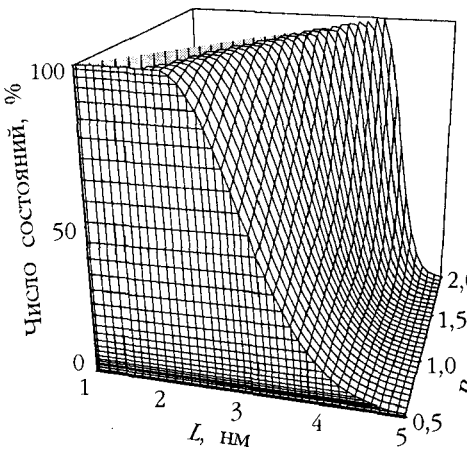


Рис. 2. Теоретическое число делокализованных электронных состояний в модели трехмерной решетки потенциальных ям, представляющих нанокристаллы CdSe в зависимости от радиуса R и среднего расстояния L между нанокристаллами

заметно делокализованные электронные состояния даже при максимально плотной упаковке при полном соприкосновении нанокристаллов. Подобный результат, по-видимому, объясняет, почему эффекты делокализации в ансамблях нанокристаллов CdSe не наблюдались ранее в других экспериментах [3]. Большинство исследований оптических свойств ансамблей плотноупакованных нанокристаллов CdSe проводилось с частицами диаметром от 3 до 5 нм и более, имевших на поверхности стабилизирующий монослой молекул TOPO. Длина молекул TOPO составляет около 1 нм, что для двух соприкасающихся нанокристаллов дает в сумме минимально достижимое расстояние между стенками нанокристаллов около 2 нм. Для больших нанокристаллов вероятность перекрывания волновых функций электронов на таком расстоянии является пренебрежимо малой, и делокализации электронных состояний не происходит. С другой стороны, для нанокристаллов с диаметром менее 2 нм 75 %-ная делокализация электронных состояний наступает при значении параметра $R/L < 0{,}3$, что соответствует значению объемной доли нанокристаллов CdSe менее 0,1. В этом случае необходима существенно менее плотная упаковка нанокристаллов в тонких пленках для делокализации электронных состояний, что подтверждается экспериментальными данными на рис. 1.

Наличие коллективных делокализованных состояний в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов CdSe проявляется не только в уширении спектров поглощения. Спектры возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) плотноупакованных нанокристаллов также отличаются от аналогичных спектров изолированных частиц CdSe. Хорошо известно явление симбатного сдвига максимума в спектрах возбуждения ФЛ нанокристаллов CdSe с изменением зондирующей длины волны ФЛ. Это явление также есть результат эффекта размерного квантования в ансамбле нанокристаллов с конечным распределением по размерам. Более крупные нанокристаллы в ансамбле эффективно возбуждаются и переизлучают в более длинноволновой области спектра по сравнению с более мелкими. В ансамбле же плотноупакованных нанокристаллов ввиду наличия коллективных электронных состояний происходит эффективный перенос энергии от более мелких возбужденных нанокристаллов к более крупным, и в конечном итоге в основном эти нанокристаллы участвуют в формировании спектра ФЛ. Вследствие этого спектр возбуждения ФЛ плотноупакованных нанокристаллов практически не зависит от зондирующей длины волны ФЛ [9].

Другим интересным следствием возникновения коллективных состояний в плотноупакованных нанокристаллах является необычный оптический отклик в сильных

электрических полях. Известно, что под влиянием постоянного или переменного электрического поля при напряженности, близкой порогу пробоя (10^5–10^6 В/см), полосы поглощения нанокристаллов уширяются, уменьшаются по амплитуде и сдвигаются в длинноволновую область вследствие квантоворазмерного эффекта Штарка [1]. В тонких пленках плотноупакованных нанокристаллов приложение постоянного электрического поля, наоборот, вызывало увеличение амплитуды полос поглощения без заметного спектрального сдвига [9]. Предполагается, что сильное электрическое поле способно разрушать делокализованные электронные состояния в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов, приводя к локализации состояний в пределах отдельных нанокристаллов, и оптический отклик от плотноупакованных нанокристаллов в сильном поле приближается к таковому для изолированных частиц в отсутствие поля. Другими словами, в сильном электрическом поле спектр поглощения *5* на рис. 1 частично трансформируется в спектр *1*. Обнаруженный сильный электрооптический эффект в тонких пленках плотноупакованных нанокристаллов CdSe позволяет использовать такие структуры в качестве быстрых электрооптических затворов, когда коэффициент пропускания света может изменяться в соответствии с приложенным внешним электрическим полем.

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИКРОСТРУКТУРАХ ТИПА «КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ В ФОТОННЫХ ТОЧКАХ»

В предыдущем параграфе рассматривалось явление делокализации электронных состояний в качестве примера коллективных эффектов в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов CdSe. Формирование делокализованных состояний оказывает особенно сильное влияние на свойства оптических переходов, связанных с поглощением фотонов, и проявляется в заметном изменении спектров поглощения нанокристаллов при увеличении их объемной концентрации. В последние годы возник интерес к совершенно новому типу коллективных эффектов с участием ансамблей квантовых точек, в том числе полупроводниковых нанокристаллов. В таких эффектах основную роль играют оптические переходы с испусканием фотонов, а также искусственные структуры под названием сферических микрорезонаторов, или фотонных точек. В качестве фотонных точек могут выступать непоглощающие бездефектные стеклянные, пластиковые или иные микросферы, обладающие идеально гладкой поверхностью. Диаметр микросферы может колебаться от нескольких микрон до сотен микрон и более. Поместим внутрь такой микросферы точечный источник света (люминесцирующую молекулу, атом, квантовую точку или нанокристалл). Если микросфера стеклянная и находится на воздухе или в вакууме, то из-за разницы в показателях преломления стекла (n_1) и окружающей среды (n_2) реализуется эффект полного внутреннего отражения (при $n_1 > n_2$), и свет начинает циркулировать внутри такой микросферы (без учета затухания). Наиболее важным моментом является процесс интерференции световой волны внутри микросферы. Если вдоль периметра микросферы укладывается целое число длин волн, то имеет место позитивная интерференция, и свет с данной длиной волны может существовать внутри микросферы, т. е.

имеется разрешенное состояние или мода для данной длины волны или энергии фотона. В случае нецелых длин волн происходит негативная интерференция, и состояния для этих длин волн являются запрещенными. Таким образом, если точечный источник имеет широкополосный спектр излучения (белый свет), то, будучи помещенным в сферический микрорезонатор, результирующий спектр будет представлять собой набор дискретных полос, соответствующий разрешенным модам в данной микросфере. Другими словами, вместо сплошного спектра фотонных состояний в вакууме, в сферическом микрорезонаторе фотонные состояния являются дискретными, т. е. квантуются [10]. Это позволило назвать сферические микрорезонаторы «фотонными точками» по аналогии с квантовыми точками, в которых имеет место квантование энергии электронных состояний. Структура фотонных мод внутри сферического микрорезонатора, их плотность, спектральная ширина, зависят главным образом от диаметра микросферы и в меньшей степени от искажений формы, дефектов. В частности, любые дефекты в материале микросферы, значительная шероховатость поверхности приводят к затуханию мод и возрастанию фонового оптического отклика. Изменяя диаметр микросферы на доли микрона, можно изменять длины волн фотонных мод в широких пределах, заставляя их перемещаться по всей видимой области спектра.

Рассмотрим случай, когда в качестве излучающих точек внутрь сферического резонатора помещены нанокристаллы CdSe (квантовые точки) [11]. Отдельный изолированный нанокристалл CdSe имеет узкую полосу ФЛ со спектральной полушириной около 10 нм при комнатной температуре и менее 1 нм ниже 20 К. Результирующий спектр ФЛ ансамбля нанокристаллов уширен по сравнению со спектром единичного нанокристалла примерно в 4 раза вследствие определенной полидисперсности ансамбля нанокристаллов и спектрального сдвига полос поглощения и ФЛ нанокристаллов с изменением их размера вследствие эффекта размерного квантования. С другой стороны, для стеклянной микросферы диаметром около 10 микрон спетральная полуширина фотонных мод может составлять менее 1 Å. Таким образом, если полоса ФЛ нанокристалла совпадает с конкретной фотонной модой в микросфере, в таком нанокристалле может произойти излучательная рекомбинация электрон-дырочной пары в нанокристалле с высвечиванием фотона. В случае отсутствия соответствующей фотонной моды для полосы ФЛ нанокристалла электрон-дырочная пара должна рекомбинировать безызлучательно, и ФЛ нанокристалла будет подавлена [12].

Существует теоретическое описание различных явлений в сферических микрорезонаторах в рамках квантовой электродинамики, но его рассмотрение не входит в рамки данной работы. Необходимо отметить два аспекта этих явлений, которые дают представление о коллективных эффектах в структурах типа «квантовые точки в фотонных точках». Во-первых, подавление ФЛ отдельных нанокристаллов, находящихся в нерезонансных условиях по отношению к существующим фотонным модам, не обязательно должно приводить только к безызлучательной рекомбинации. Возможен также ферстеровский перенос энергии на соседние более крупные нанокристаллы, находящиеся в резонансных условиях. Тогда сферический микрорезонатор будет играть роль концентратора излучения нанокристаллов в несколько отдельных узких мод, что является исключительно перспек-

тивным для получения лазерной генерации в микросферах, допированных нанокристаллами. Во-вторых, при определенных условиях (спектральная ширина ФЛ единичных нанокристаллов, сравнимая с шириной фотонной моды, и последняя значительно меньше 1 Å) скорость излучательной рекомбинации в нанокристаллах внутри микрорезонатора может возрастать многократно по сравнению с нанокристаллами вне резонатора (эффект Перселла (Purcell effect)) [10, 13]. Другими словами, присутствие фотонной моды вынуждает оптически возбужденный нанокристалл высветить фотон гораздо быстрее, чем это характерно для спонтанного излучения в обычных условиях. Реализация эффекта Перселла в структурах типа «квантовые точки в фотонных точках» позволила бы получить сферические микролазеры с практически беспороговым оптическим возбуждением, что является исключительно интересной фундаментальной и практической задачей. Необходимо отметить, что все сказанное выше будет справедливо не только для нанокристаллов, но и других типов квантовых точек, квантовых ям, проводов, ансамблей молекул и атомов, помещенных в сферические микрорезонаторы.

Экспериментальная реализация структуры типа «квантовые точки в фотонных точках» первоначально осуществлялась с попыток внедрения нанокристаллов (CdSe)ZnS в полимерные микросферы на основе полиметилметакрилата [11]. Формула (CdSe)ZnS означает, что нанокристаллы представляли собой структуру типа ядро–оболочка, где в качестве ядра служит нанокристалл CdSe, покрытый оболочкой из нескольких эпитаксиальных слоев ZnS. Как уже говорилось в первом разделе, формирование на поверхности ядра CdSe оболочки из более широкозонного материала, в данном случае ZnS, снижает вероятность безызлучательной рекомбинации электрон-дырочных пар в нанокристалле. Наличие оболочки приводит к значительному увеличению квантового выхода ФЛ (до 80 % при комнатной температуре) и высокой фотостабильности нанокристаллов в процессе их оптического возбуждения мощными лазерными пучками [6]. Нанокристаллы (CdSe)ZnS синтезировались по известной методике, включающей в себя последовательный термолиз металлорганических прекурсоров кадмия и селена, а затем цинка и серы в среде высококипящего координирующего растворителя ТОРО [14]. Полученные нанокристаллы в виде коллоидного раствора в тетрагидрофуране представляли собой ядро CdSe диаметром около 4 нм, покрытое примерно двумя слоями ZnS. Оценить размеры ядра и оболочки с большей точностью не представлялось возможным. Нанокристаллы обладали интенсивной ФЛ с квантовым выходом около 50 % при комнатной температуре. Максимум полосы ФЛ находился при λ = 590 нм, и спектральная полуширина составляла около 40 нм.

В качестве сферических микрорезонаторов использовались стеклянные микросферы фирмы Polysciences, Inc. диаметром 3–20 микрон. Поскольку введение нанокристаллов (CdSe)ZnS внутрь стеклянных сфер невозможно, была разработана методика химического пришивания нанокристаллов к поверхности стеклянных микросфер через бифункциональные соединения класса меркаптосиланов. Весь процесс проходил в два этапа. На первом этапе суспензия стеклянных микросфер в сухом толуоле обрабатывалась 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (МПТМС, 1 %-ный раствор в толуоле) при 80 °C в течение 10–20 мин. На этой стадии силанольные группировки реагируют с гидроксильными группами на поверхности

стекла с отщеплением метанола. В результате на поверхности стекла образуется монослой молекул МПТМС со свободными меркаптогруппами, ориентированными вовне. Затем следует четырехкратная очистка суспензии микросфер от избытка МПТМС путем центрифугирования и редиспергирования в свежей порции толуола. На второй стадии к суспензии микросфер, покрытых монослоем МПТМС в толуоле, прибавляется необходимый объем коллоидного раствора нанокристаллов (CdSe)ZnS в гексане и смесь перемешивается в течение 5–20 мин на магнитной мешалке. На этой стадии меркаптогруппы молекул МПТМС на поверхности микросфер реагируют с поверхностными атомами цинка нанокристаллов с образованием прочной химической связи. В результате поверх монослоя МПТМС формируется субмонослой нанокристаллов (CdSe)ZnS, прочно связанных с поверхностью стеклянных микросфер через молекулы МПТМС. Количество нанокристаллов, связываемых с поверхностью микросфер, зависит от концентрации нанокристаллов в растворе и времени реакции и может быть легко контролируемо от единичных нанокристаллов на микросферу до практически монослоя, включающего тысячи нанокристаллов на микросферу. В заключение производится четырехкратная очистка суспензии микросфер от несвязанных нанокристаллов методом центрифугирования и повторного редиспергирования в свежей порции тетрагидрофурана. Суспензия очищенных микросфер наносится на поверхность кварцевых подложек, и растворитель испаряется при комнатной температуре, оставляя на поверхности единичные изолированные микросферы, покрытые нанокристаллами (CdSe)ZnS.

В работе исследовались спектры ФЛ при комнатной и криогенной температурах с высоким пространственным разрешением и спектры затухания ФЛ с пикосекундным разрешением. Данные исследования проводились в группе профессора У. Воггон, Германия. На рис. 3 приведены спектры микро-ФЛ (фотолюминесценция с пространственным разрешением) стеклянной микросферы, покрытой слоем нанокристаллов (CdSe)ZnS, а также для сравнения спектр ФЛ ансамбля нанокристаллов в тонкой пленке на плоской поверхности.

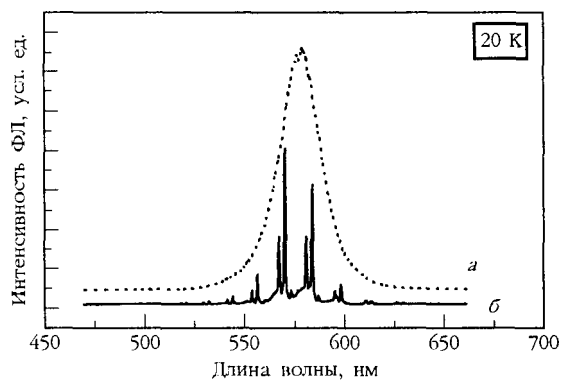


Рис. 3. Спектры микро-ФЛ тонкой пленки нанокристаллов (CdSe)ZnS (*а*) и стеклянной микросферы диаметром 7 мкм, покрытой субмонослоем нанокристаллов (CdSe)ZnS (*б*)

Исходная широкая бесструктурная полоса ФЛ нанокристаллов (CdSe)ZnS трансформируется в набор узких дискретных полос при помещении нанокристаллов на поверхность микросферы. Каждая полоса соответствует определенной моде сферического микрорезонатора. Обращает на себя внимание почти полное отсутсвие сигнала ФЛ между разрешенными модами. В частности, ФЛ нанокристаллов в области $\lambda = 575$ нм практически полностью подавлена и возбужденные электрон-дырочные пары либо рекомбинируют безызлучательно, либо

с передачей энергии на соседние нанокристаллы, чья длина волны ФЛ совпадает с разрешенными модами.

Особый интерес в изучении свойств структур типа «квантовые точки в фотонных точках» представляет возможность получения лазерной генерации при комнатной температуре и оптическом возбуждении маломощными источниками света. Проведено исследование влияния мощности возбуждающего лазерного излучения на спектры ФЛ стеклянных микросфер, покрытых слоем нанокристаллов (CdSe)ZnS [12]. В качестве источника излучения использовался перестраиваемый непрерывный Ar^+ лазер мощностью 50 мВт. Обнаружено, что при комнатной температуре спектры ФЛ некоторых микросфер (примерно 1 % от общего числа) обладают нелинейным поведением спектров ФЛ с ростом интенсивности накачки. Наблюдается эффект селекции мод, когда некоторые из них растут суперлинейно с увеличением мощности накачки, а другие практически линейно или выходят на насыщение. Хотя коэффициент суперлинейности невелик, $\ln(I_{ФЛ}) \sim a \ln(I_{накачки})$, $a \sim 1{,}15$, однако при этом наблюдается отчетливая пороговая зависимость интенсивности ФЛ, что в целом является определенным свидетельством в пользу возбуждения лазерной генерации в микросферах при интенсивности возбуждающего излучения около 10 Вт/см.

Одним из наиболее интересных экспериментальных результатов является прямое наблюдение эффекта Перселла в стеклянных микросферах, покрытых слоем нанокристаллов (CdSe)ZnS. С использованием пикосекундной штрек-камеры (streak camera) были изучены спектры затухания ФЛ при 20 К микросфер, покрытых нанокристаллами, и тонких пленок нанокристаллов на поверхности плоских кварцевых подложек. С учетом того, что при низкой температуре квантовый выход ФЛ нанокристаллов (CdSe)ZnS приближается к 100 %, кривые затухания ФЛ позволили определить время жизни возбужденных электрон-дырочных пар в нанокристаллах около 1 нс. Для двух образцов на одной и той же длине волны, соответствующей разрешенной фотонной моде микросферы, было обнаружено примерно четырехкратное увеличение скорости излучательной рекомбинации для нанокристаллов на поверхности микросферы по сравнению с нанокристаллами на плоской подложке. Такое увеличение скорости рекомбинации находится в прямом согласии с выводами теоретических предсказаний Перселла, сделанных еще в 1946 г. для диапазона радиоволн [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Появление коллективных состояний в структурах, содержащих полупроводниковые нанокристаллы, существенным образом влияет на физические свойства последних. Делокализация электронных состояний в ансамблях плотноупакованных нанокристаллов позволяет рассматривать такие объекты как промежуточные между изолированными квантовыми точками и соответствующими объемными полупроводниками. Проявление необычных электрооптических свойств в плотноупакованных нанокристаллах делает их перспективными для практических приложений в качестве активных оптических затворов. С другой стороны, наличие

коллективных электронных и фотонных состояний в структурах типа «квантовые точки в фотонных точках» позволяет управлять эмиссионными свойствами полупроводниковых нанокристаллов, включая практически беспороговую лазерную генерацию при комнатной температуре. Изучение физических свойств таких необычных искусственно созданных объектов стало возможным благодаря бурному развитию в последние годы химических методов получения новых материалов и структур с заданными свойствами. Получение и исследование квантоворазмерных объектов, включая различные полупроводниковые нанокристаллы, является той областью науки, где химия и физика могут особенно успешно сотрудничать.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Woggon U.* Optical properties of semiconductor quantum dots. Berlin, 1997.
2. *Gaponenko S. V.* Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge, 1998.
3. *Kagan C. R., Murray C. B., Bawendi M. G.* // Phys. Rev. B. 1996. P. 8633–8643.
4. *Artemyev M. V., Bibik A. I., Gurinovich L. I. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. P. 1504–1506.
5. *Banyai L., Koch S. W.* Semiconductor Quantum Dots. Singapore, 1993. P. 194–200.
6. *Peng X., Schlamp M. C., Kadavanich A. V., Alivisatos A. P.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. P. 7019–7029.
7. *Ptatschek V., Schmidt T., Lerch M. et al.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. P. 85–94.
8. *Артемьев М. В., Бибик А. И., Гуринович Л. И., Гапоненко С. В.* // Докл. НАН Беларуси. 1999. С. 45–47.
9. *Artemyev M. V., Woggon U., Jaschinski H. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. P. 11617–11621.
10. *Chang R. K., Chamillo A. J.* // Advanced Series in Appl. Physics V. 3. World Scientific. Singapore, 1996.
11. *Artemyev M. V., Woggon U., Wannemacher R.* // Appl. Phys. Lett. 2001. P. 1032–1034.
12. *Artemyev M. V., Woggon U., Wannemacher R. et al.* // Принято к опубликованию в Nanoletters. 2001.
13. *Purcell E. M.* // Phys. Rev. 1946. P. 681.
14. *Hines M. A., Guyot-Sionnest P.* // J. Phys. Chem. 1996. P. 468–471.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 539.192

В. С. ГУРИН

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КЛАСТЕРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Неорганические кластеры относятся к той форме существования химических веществ, которые занимают промежуточное положение между истинно молекулярными формами (т. е. отдельными молекулами, не связанными с другими ковалентными связями) и твердой фазой, в которой атомы жестко связаны между собой в кристаллической решетке с размерами, намного превышающими межатомные расстояния. При числе атомов в кластерах от единиц до десятков и сотен, в случае как гомоядерных кластеров, так и кластеров с гетероатомами значительное число атомов оказываются поверхностными, химическая связь которых неизбежно отличается от таковой для внутренних атомов и для атомов в макроскопическом кристалле. Кроме того, подобные малые кластеры обязательно оказываются в какой-нибудь среде, окружающей их и вносящей заметный вклад в их свойства. Указанные обстоятельства определяют многие особенности физических и химических свойств кластеров и являются объектом пристального внимания в последние десятилетия в химии и физике твердого тела и смежных областях [1–5]. Интенсивное исследование кластеров представляет не только академический интерес как необычного состояния материи, но и важно практически, т. к. в самых разнообразных формах гомо- и гетероядерные кластеры присутствуют в композиционных и нанокристаллических материалах, катализаторах, пленочных структурах и других средах, в которых малый размер составляющих играет существенную роль. Теоретическим и экспериментальным исследованиям кластеров посвящено много работ (см. обзоры [1–5]), однако широкое их разнообразие далеко не исчерпывает предмета исследования, поскольку химическая природа элементов, входящих в кластеры, в первую очередь определяет их свойства, и все их многообразие может быть не меньше, чем число неорганических соединений, увеличенное при этом за счет размерного фактора, который является другим важнейшим параметром, определяющим свойства кластеров. Таким образом, область исследований, связанная с неорганическими кластерами, является в настоящее время достаточно актуальной, и вклад в нее как по изучению конкретных кластерных структур, так и по установлению общих закономерностей изменения свойств в зависимости от химического состава, размера (числа атомов), окружения, внешних полей и т. д. представляет несомненный интерес.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию полупроводниковых кластеров, содержащих атомы различных элементов, с целью получения

22. Зак. 2459

данных, имеющих значение как непосредственно для определенных соединений, так и для того, чтобы проследить тенденции общего характера, справедливые для разных полупроводников. Для исследования использовались методы квантовой химии, основанные на концепции молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей (МОЛКАО) с самосогласованным решением уравнений Хартри – Фока. В таком подходе взаимодействие между орбиталями атомов, включенных в модель кластера, приводило к результирующей структуре, свойства которой рассчитывались исходя из полученных собственных функций и собственных значений кластера. В отличие от приближений, основанных на методах физики твердого тела (например, метода эффективной массы), квантовохимические методы позволяют исследовать кластеры произвольной геометрии безотносительно к каким-либо параметрам соотвествующих макроскопических веществ, что достаточно важно, так как для многих металлов и полупроводников хорошо известен факт отличия геометрии кластеров от массивного кристалла.

1. ТЕХНИКА РАСЧЕТОВ И ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ

Квантовохимические расчеты электронной структуры соответствующих моделей кластеров выполнялись неэмпирическим методом Хартри – Фока, с использованием подхода МОЛКАО с оптимизацией геометрии в полноэлектронных базисах разного уровня и базисе с эффективными потенциалами остова (ЭПО). Расчеты были реализованы с помощью пакетов программ HONDO7 (фонд QCPE, США) и GAMESS (US-версия). Круг кластеров, рассматриваемых на основе подобного подхода, включал кластеры, построенные из фрагментов структур полупроводников ZnS и CdS, важных с точки зрения исследования квантоворазмерных эффектов [6, 7]. Для последних была также исследована роль различных оболочек из органических лигандов и атомов водорода, замыкающих ненасыщеные поверхностные связи – Cd_xS_y–R ($x \le 17$, $y \le 32$, R=H, CH_3, CH_2OH, C_2H_4OH) [8, 9]. Выбор этих рядов был обусловлен имеющейся значительной экспериментальной информацией о конкретных представителях этих рядов, синтезированных в виде коллоидов с защитными лигандными оболочками и важностью для физики и оптики соответствующих ультрадисперсных полупроводников [4, 5]. Кластеры Cu_xS_y (x, $y \le 8$) рассматривались как перспективные нетрадиционные полупроводники со специфическими оптическими свойствами, в дополнение к которым кластеры состава $Cu_xS_yO_z$ моделировали влияние процесса частичного окисления Cu_xS_y [10]. Ряд структур типа Ag_xO_y, Ag_xS_y, Ag_xO_y, Ag_xS_y ($x \le 9$, $y \le 2$) [11] представляли интерес в развитии многочисленных расчетов гомоядерных кластеров серебра Ag_x для оценки влияния на них гетероатомов неметаллов – O и S, которые являются одними из вероятных, присоединяющихся на кластерах серебра из окружающей среды в различных системах. Кроме того, были изучены кластеры Ag_xI_y (x, $y \le 7$) [12] как представители полупроводников с другой кристаллической структурой, свойства которых в ультрадисперсном состоянии также представляют значительный интерес.

Модели указанных кластеров строились на основании фрагментов кристаллических решеток соответствующих соединений, структур полиядерных комплексов и

произвольных симметричных структур, характерных для малых кластеров. Для семейства Cd_xS_y рассмотрены несколько вариантов построения гомологических рядов кластеров при тетраэдрической координации атомов кадмия и серы, которые ведут к структурам, соответствующим экспериментально наблюдаемым остовам Cd_xS_y в кластерах, стабилизированных органическими лигандами. Для моделирования последних к ненасыщенным связям кластеров (преимущественно к атомам серы) присоединялись атомы водорода и группы $-CH_3$, $-CH_2OH$, $-C_2H_4OH$.

2. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ КЛАСТЕРОВ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ

Семейство кластеров на основе остовов Cd_xX_y (X = S, Se, Te) является одним из самых интенсивно исследованных, в них атомы кадмия и серы имеют тенденцию сохранять тетраэдрическую координацию окружения, подобно макроскопическим образцам халькогенидов кадмия. Можно выделить четыре типа (гомологических ряда) кластеров, отличающихся элементарными структурами, от которых начинается построение кластеров (рис. 1):

(1) кластеры с центральным атомом кадмия, к которому присоединяются четыре атома серы с сохранением T_d -симметрии (к таковым относятся CdS_4, $Cd_{13}S_4$, $Cd_{13}S_{16}$, $Cd_{17}S_{16}$, $Cd_{17}S_{28}$, $Cd_{17}S_{32}$ и др.);

(2) кластеры с центральным атомом серы, к которому аналогично присоединяются четыре атома кадмия (Cd_4S, Cd_4S_{13}, Cd_8S_{13}, Cd_8S_{17} и др.);

(3) кластеры, построенные из адамантоидного каркаса Cd_4S_6 с центром симметрии внутри каркаса: (Cd_4S_6, Cd_4S_{10}, $Cd_{10}S_{16}$, $Cd_{10}S_{20}$ и др.);

(4) кластеры, построенные из аналогичного каркаса Cd_6S_4 (Cd_6S_4, $Cd_{10}S_4$, изомерный $Cd_{10}S_{16}$ и др.).

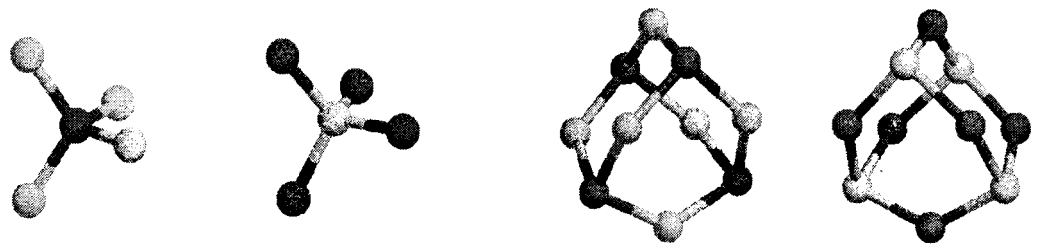


Рис. 1. Четыре элементарные структуры, на основе которых производится построение

Ниже более детально будут рассмотрены результаты расчетов для одного гомологического ряда (1), многие представители которого идентифицированы экспериментально [5, 12–14]. Этот ряд строится путем последовательного присоединения слоев атомов кадмия и серы к указанной выше элементарной структуре CdS_4:

$$CdS_4 + 12Cd \rightarrow Cd_{13}S_4;$$
$$Cd_{13}S_4 + 12S \rightarrow Cd_{13}S_{16};$$
$$Cd_{13}S_{16} + 4Cd \rightarrow Cd_{17}S_{16};$$

$$Cd_{17}S_{16} + 12S \rightarrow Cd_{17}S_{28};$$
$$Cd_{17}S_{28} + 4S \rightarrow Cd_{17}S_{32} \text{ и т. д.}$$

В результате подобной процедуры получаются кластерные структуры, являющиеся остовами реальных кластеров, и они имеют высокий заряд вследствие большего количества одних атомов по сравнению с другими. Поэтому их следует рассматривать как модельные промежуточные структуры. При присоединении атомов водорода либо более сложных группировок величина заряда уменьшается и может изменять знак.

Простейшие кластеры с одним атомом кадмия состава CdS_4^{6-} имеют высокие эффективные заряды на атомах серы, что обусловливает при положительном заряде на атоме кадмия высокую полярность связи Cd–S. Его характеристики становятся более реалистичными при присоединении атомов водорода – $CdS_4H_4^{2-}$ (длина связи Cd–S сокращается до 2,629 Å), но разница энергий НСМО–ВЗМО составляет весьма значительную величину (табл. 1) по сравнению с экспериментальными данными для CdS_4–R_4, где в качестве R выступают тиольные группировки.

Кластер $Cd_{13}S_4^{18+}$ характеризуется несколько меньшей длиной Cd–S (2,546 Å) для внутренних связей, но большей (2,748 Å) для внешних. Эффективные заряды на всех концевых атомах кадмия значительны вследствие высокого полного заряда кластера, и без присоединения дополнительных атомов такой кластер вряд ли может быть стабилен. Он может являться промежуточной стадией в образовании последующих кластеров и должен легко присоединять атомы серы, образуя $Cd_{13}S_{16}^{6-}$. В кластерах состава $Cd_{13}S_{16}^{6-}$ уже нет большого избыточного заряда, эффективные заряды атомов серы довольно близки, а среди атомов кадмия внутренний отличается более высоким положительным зарядом.

В зависимости от направления присоединения 12 атомов серы кластеры $Cd_{13}S_{16}^{6-}$ могут получаться в виде компактных и открытых структур, но последующие члены ряда достраиваться могут из обеих типов. По величинам полной энергии более стабильным является кластер с компактной структурой (при разнице около

Таблица 1

Рассчитанные энергии первого электронного перехода для гомологического ряда кластеров Cd_xS_y с центральным атомом кадмия (эВ) и симметрии орбиталей

Кластер	Компактные структуры	Открытые структуры
CdS_4^{6-}	8,66 ($T_2 \rightarrow A_1$)	
$CdS_4H_4^{2-}$	9,86 ($E \rightarrow A_1$)	
$Cd_{13}S_4^{18+}$	9,41 ($T_2 \rightarrow A_1$)	
$Cd_{13}S_{16}^{6-}$	6,20 ($T_2 \rightarrow A_1$)	5,032 ($T_2 \rightarrow A_1$)
$Cd_{13}S_{16}H_{12}^{6+}$	8,90 ($T_2 \rightarrow A_1$)	5,600 ($T_2 \rightarrow A_1$)
$Cd_{17}S_{16}^{2+}$	2,23 ($T_2 \rightarrow A_1$)	6,365 ($T_2 \rightarrow A_1$)
$Cd_{17}S_{28}^{22-}$	2,74 ($T_2 \rightarrow T_1$)	
$Cd_{17}S_{28}H_{24}^{2+}$	6,69 ($T_1 \rightarrow T_2$)	
$Cd_{17}S_{28}(CH_3)_{24}^{2+}$	3,78 ($A_2 \rightarrow A_1$)	
$Cd_{17}S_{28}(CH_2OH)_{24}^{2+}$	4,19 ($A_2 \rightarrow A_1$)	
$Cd_{17}S_{32}^{30-}$	6,35 ($T_1 \rightarrow T_2$)	
$Cd_{17}S_{32}H_{28}^{2-}$	3,22 ($T_1 \rightarrow T_2$)	

0,5 эВ/атом). Длины связей Cd–S заметно различаются для обоих типов структур $Cd_{13}S_{16}^{6-}$: в открытой – длины связей с внутренним центральным атомом на 0,17 Å короче, чем связи следующего слоя, а в компактном кластере, наоборот, связи с внутренним центральным атомом несколько (на 0,09 Å) длиннее. При этом в последнем длины связей внешнего слоя и предвнешнего практически не различаются (2,490 и 2,498 Å) и ближе к величинам, определяемым в Cd-тиолатных кластерах экспериментально. Присоединение атомов водорода к $Cd_{13}S_{16}^{6-}$ нейтрализует эффективные заряды на внешних атомах серы, но заряды на внутренних атомах изменяются мало. Сохраняется также соотношение в равновесных межатомных расстояниях. У открытых структур внутренние Cd–S-связи снижаются до 2,314 Å по сравнению с теми же расстояниями во втором и внешнем слоях (2,580 Å и 2,535 Å соответственно). У компактных кластеров $Cd_{13}S_{16}H_{12}^{6+}$ длина связи Cd–S у центрального атома (2,543 Å) несколько больше, чем у остальных. S–H-связь несколько длиннее в случае компактных кластеров, чем в случае открытых (1,369 Å и 1,331 Å), но достаточно близка к таковой, характерной для других соединений серы, содержащих фрагменты S–H. Эти результаты показывают, что кластеры $Cd_{13}S_{16}$ могут явиться остовами реальных кластеров с тиолатными лигандами, хотя до настоящего времени отсутствуют указания об идентификации кластеров именно такого состава.

Для кластеров $Cd_{17}S_{16}^{2+}$, построенных на следующем шаге указанной выше последовательности, в случае открытой структуры существенно сокращается межатомное расстояние Cd–S у центрального атома кадмия (до 2,325 Å), в то время как остальные длины связи Cd–S остаются около прежних значений, как в меньших кластерах. Однако экспериментальных свидетельств о них не имеется, и скорее их следует рассматривать как формальную промежуточную стадию в процессе построения больших кластеров, которые образуются присоединением к $Cd_{13}S_{16}^{2+}$ сразу атомов кадмия и серы, что приводит к образованию более симметричных структур. Так, в кластерах $Cd_{17}S_{28}^{22-}$ (рис. 2) получается 24 2-координированных атомов серы наряду с четырьмя полностью координированными атомами серы, которые были и в предыдущих кластерах, и все атомы кадмия 4-координированны, кроме четырех концевых. При таком построении кластер сохраняет T_d-симметрию и представляет собой вариант структуры с наиболее полным сохранением тетраэдрической координации всех атомов, которые имеются в макроскопической кристаллической решетке Cd–S (типа сфалерита). Результаты расчета энергии связи кластера $Cd_{17}S_{28}^{22-}$ свидетельствуют о его более высокой относительной стабильности, чем предыдущие члены гомологического ряда, она составляет 2,55 эВ (относимая к одной связи Cd–S). Полученные значения эффективных зарядов на атомах кадмия и серы для всего рассматриваемого ряда кластеров без присоединенных атомов водорода свидетельствуют о том, что распределение электронной плотности внутреннего остова подобно в кластерах разного размера, и высокие заряды сосредотачиваются на концевых атомах. После присоединения атомов водорода эффективные заряды становятся близкими у внешних и внутренних атомов.

В кластерах $Cd_{17}S_{28}^{22-}$, как и в структурах меньшего размера, имеет место различие в длинах связей Cd–S от центрального атома кадмия с ближайшими соседями (2,584 Å), связей в следующем слое (2,552 Å, 2,663 Å, 2,554 Å) и

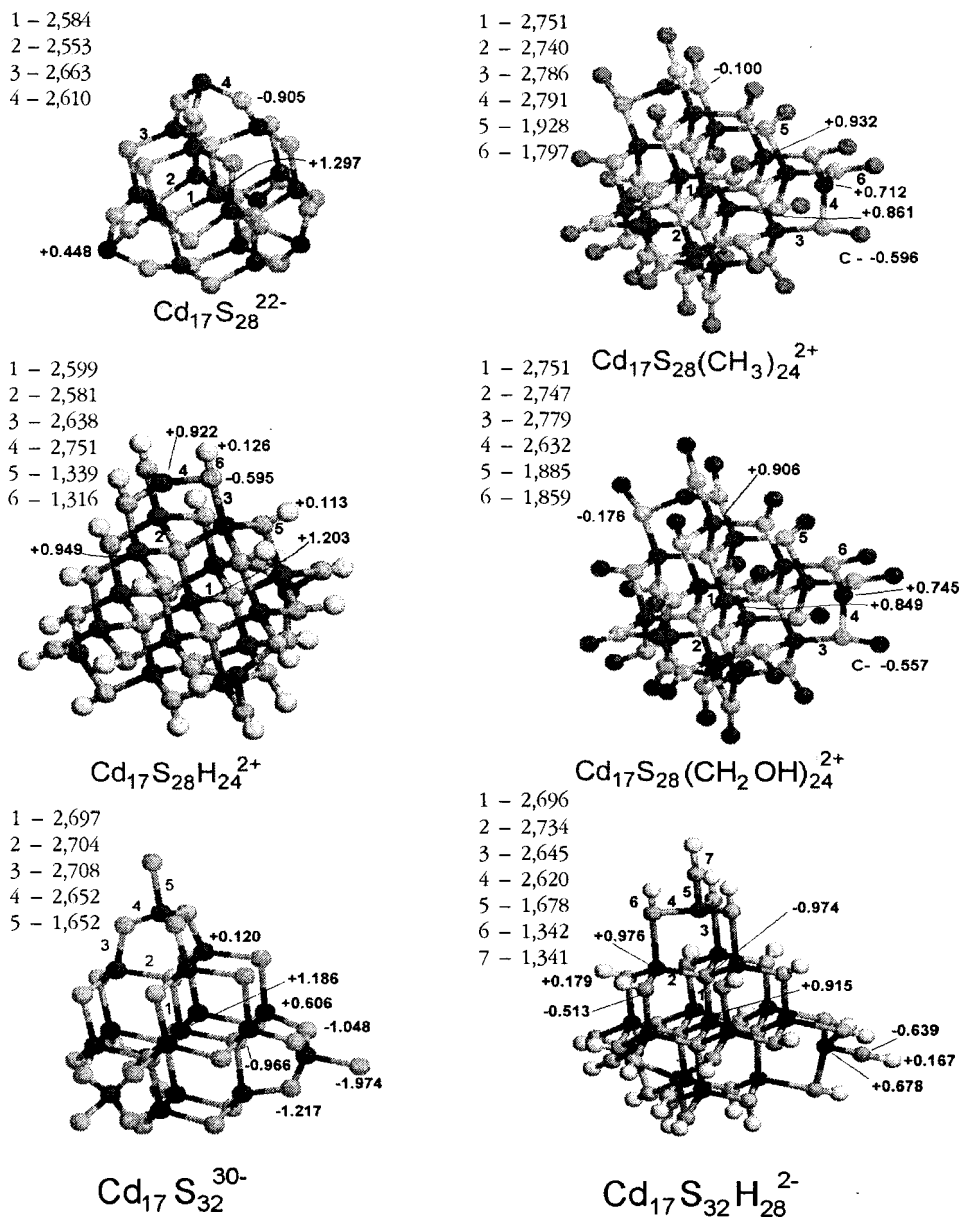


Рис. 2. Геометрия (межатомные расстояния – в Å) и значения эффективных зарядов на атомах, рассчитанные для кластеров с остовами $Cd_{17}S_{28}$ и $Cd_{17}S_{32}$

внешнего слоя – 2,610 Å. Эти различия менее выражены, чем в кластерах меньшего размера того же гомологического ряда ($Cd_{13}S_{16}^{6-}$, $Cd_{13}S_4^{18+}$), и присоединение водорода в еще большей степени нивелирует длины связей внутри остова (они изменяются от 2,581 Å до 2,638 Å), в то время как длины связей Cd–S

внешнего слоя становятся существенно различными: 2,751 Å с четырьмя концевыми атомами кадмия (которые имеют неполную координацию) и 2,460 Å для следующих связей атомов серы, соединенных с этим атомом кадмия и с атомами водорода (рис. 2). При замещении концевых атомов водорода С-содержащими группировками их влияние на характеристики кластера также значительно, но отличается в то же время от эффекта концевых атомов водорода, что свидетельствует о том, что атомы водорода не могут быть хорошей моделью концевых групп на атомах с ненасыщенными связями для таких кластеров. Величины энергий электронных переходов ВЗМО–НСМО (табл. 1), рассчитанные для кластеров с концевыми группами $-CH_3$ и $-CH_2OH$, приближаются к экспериментальным значениям для Cd_xS_y–R кластеров, стабилизированных S-содержащими лигандами. В частности, величина энергии первого электронного перехода 4,23 эВ характерна для кластеров со стехиометрией $Cd_{17}S_{30}R_{26}$ [14], который наиболее близок к построенной теоретической структуре $Cd_{17}S_{28}(CH_2OH)_{24}^{2+}$.

Для последующих кластеров рассматриваемой последовательности $Cd_{17}S_{32}^{30-}$, данные для которых представлены на рис. 2, 3 и в табл. 1, можно отметить существенное отличие характеристик дополнительных четырех атомов серы, которые были присоединены к остовам $Cd_{17}S_{28}$: вследствие высоких эффективных зарядов они должны быть весьма активны, но эта особенность исчезает при присоединении атомов водорода, т. е. в $Cd_{17}S_{32}H_{28}^{2}$ (рис. 3). Следует отметить, что именно эти атомы играют роль в объединении остовов $Cd_{17}S_{30}$–R с образованием полимерных $[Cd_{17}S_{30}R_{26}]$, которые являются одной из стабильных форм существования таких кластеров в реальности. Нейтральный кластер, соответствующий такому составу ($Cd_{17}S_{30}H_{26}$), не является полностью симметричным, и непосредственно не рассчитывался, но можно полагать, что он должен иметь величину энергии НСМО–ВЗМО перехода, промежуточную между величинами, найденными для $Cd_{17}S_{28}H_{24}^{2+}$ и $Cd_{17}S_{32}H_{28}^{2-}$, т. е. в интервале, в который попадает указанное выше экспериментальное значение 4,23 эВ. Участвующие в этих переходах МО образованы преимущественно *p*-орбиталями атомов серы (ВЗМО) и *s*- и *p*-орбиталями атомов кадмия (НСМО). Причем в кластере $Cd_{17}S_{28}H_{24}^{2+}$ участвующая в рассматриваемых переходах

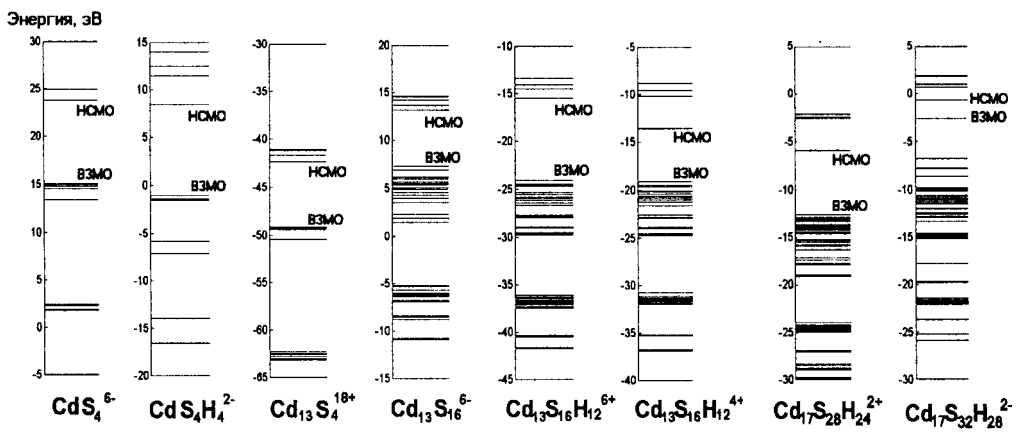


Рис. 2. Схемы энергетических уровней МО, рассчитанные для ряда $Cd_xS_yH_z$-кластеров

Таблица 2

Рассчитанные энергии первого электронного перехода для некоторых представителей других гомологических рядов кластеров Cd_xS_y (эВ) и симметрии орбиталей

Кластер	Энергия, эВ
$Cd_3S_{13}^{18-}$	4.60*)
$Cd_4S_{13}H_{12}^{6-}$	8.88*)
$Cd_4S_{13}(CH_3)_{12}^{6-}$	9.07 ($A_2 \rightarrow A_1$)
$Cd_4S_{13}(CH_2OH)_{12}^{6-}$	8.80 ($A_2 \rightarrow A_1$)
$Cd_4S_{13}(CH_2CH_2OH)_{12}^{6-}$	8.62 ($A_2 \rightarrow A_1$)
$Cd_4S_{13}(CH_2CH_2OH)_{12}^{4-}$	6.34 ($T_1 \rightarrow A_1$)
$Cd_4S_{13}(CH_2CH_2OH)_{12}^{2-}$	2.22 ($T_1 \rightarrow A_2$)
$Cd_8S_{13}^{10-}$	5.33*)
$Cd_8S_{13}H_{12}^{2+}$	8.21*)
$Cd_8S_{17}^{18-}$	7.30*)
$Cd_8S_{17}H_{16}^{2-}$	7.13*)
$Cd_4S_6^{4-}$	7.18 ($T_1 \rightarrow A_1$)
$Cd_4S_6H_6^{2+}$	9.02 ($T_1 \rightarrow A_1$)
$Cd_6S_4^{4+}$	8.13 ($T_2 \rightarrow A_1$)
$Cd_6S_4H_4^{8+}$	7.99 ($T_1 \rightarrow A_1$)
$Cd_{10}S_{16}^{12-}$	4.72*)
$Cd_{16}S_{10}^{12+}$	4.45*)

*) Оптимизация геометрии без условия симметрии

НСМО образована орбиталями концевых атомов кадмия, а ВЗМО – вкладом от орбиталей внутренних атомов, в то время как в $Cd_{17}S_{32}H_{28}^{2-}$ орбитали концевых атомов серы принимают участие в формировании ВЗМО, а основной вклад в НСМО, наоборот, имеют внутренние атомы. Другими словами, эти электронные переходы сопровождаются переносом заряда в различных направлениях изнутри остова к поверхности и от поверхности внутрь соответственно для $Cd_{17}S_{28}H_{24}^{2+}$ и $Cd_{17}S_{32}H_{28}^{2-}$. Данные выполненных расчетов для кластеров Cd_xS_y других гомологических рядов показывают, что на их геометрические и энергетические характеристики оказывают влияние также природа концевых групп, величина полного заряда кластера, возможность нарушения симметрии идеальной конструкции, полученной согласно рассмотренной выше классификации. Для некоторых представителей значения энергий ВЗМО–НСМО приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, неэмпирический расчет электронной структуры основных состояний этого гомологического ряда кластеров показывает изменения их характеристик с увеличением числа атомов и зависимость этих характеристик от наличия и природы концевых групп. Эти изменения носят немонотонный характер при сохранении общих тенденций, известных из расчетов кластеров и нанокристаллов CdS с использованием других подходов. Имеются определенные соответствия с экспериментальными данными для кластеров близкого состава. Эти размерно-зависимые изменения свойств кластеров показывают, что переход между молекулярными свойствами кластеров наименьшего интервала размеров (на-

пример, CdS_4 и Cd_4S_{13} в ряду CdS-производных структур) и свойствами, близкими к макроскопическому CdS (в данном случае – по геометрическим и энергетическим характеристикам), не происходит скачкообразно, и как для Cd_xS_y, так и для других исследуемых рядов кластеры, содержащие десятки атомов в неорганическом остове, попадают в промежуточную область. В общем виде такое заключение согласуется с развиваемыми современными представлениями о свойствах неорганических кластеров [1–5], а выполненные расчеты предоставляют конкретные данные по отличию свойств кластеров от соответствующих макроскопических тел.

Результаты проведенных расчетов имеют значение для понимания закономерностей формирования и свойств частиц ультрадисперсных полупроводников и металлов и позволяют не только получать информацию о свойствах кластеров, но и предсказывать возможность существования новых структур. Они представляют интерес также для поиска материалов с заданными оптическими свойствами и высокими показателями нелинейно-оптического отклика.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хайрутдинов Р. Ф.* // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 2. С. 125–139.
2. Clusters of Atoms and Molecules / Ed. H. Haberland. Berlin, 1994.
3. *Castleman A. W. jr., Bowen K. H. jr.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 31. P. 12911–12944.
4. *Alivisatos A. P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 31. P. 13226–13238.
5. *Eychmuller A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104, № 28. P. 6514–6528.
6. *Gurin V. S.* // Zeitschr. Phys. D. 1997. V. 42, № 1. P. 65–70.
7. *Gurin V. S.* // Solid State Commun. 1998. V. 108. № 6. P. 389–392.
8. *Gurin V. S.* // Solid State Commun. 1999. V. 112. P. 631–636.
9. *Gurin V. S.* // Surf. Rev. and Lett. 2000. V. 7, № 1/2. P. 161–166.
10. *Gurin V. S.* // Abstracts of the 9th Int. Symp. on small particles and inorganic clusters. 1–5 Sept. 1998. P. 4–8.
11. *Гурин В. С.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. 1999. Т. 44, № 3. С. 53–60.
12. *Гурин В. С.* // Журн. неорганич. химии. 1997. Т. 42, № 9. С. 469–476.
13. *Dance I. G.* // Progr. Inorg. Chem. 1994. V. 41. P. 637–803.
14. *Vossmeyer T., Reck G., Katsikas L. et al.* // Science. 1995. V. 267. P. 1476–1479.

24. Зак. 2459.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.182.3:771.534.548.31

Г. А. БРАНИЦКИЙ

РОСТ НИТЕВИДНО-ВОЛОКНИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ КРИСТАЛЛОВ СЕРЕБРА НА МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $AgNO_3$

ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные, нитевидно-волокнистые и другие необычные формы кристаллов характерны для самых различных твердых веществ – металлов, оксидов, сульфидов, кремния, германия, углерода и многих других [1–3]. Некоторые из таких форм, в частности небольшие по размерам иглы (вискеры), характеризуются совершенной внутренней структурой, обеспечивающей им уникальную механическую прочность и коррозионную стойкость. Подобные кристаллы перспективны для использования в составе композиционных материалов, выдерживающих воздействие высоких температур и агрессивных сред, а также автоэмиссионных приборов острийного типа и датчиков для измерения механических характеристик.

Необычная геометрия нитевидных и нитевидно-волокнистых форм кристаллов стимулирует исследователей (физиков, химиков, материаловедов) к раскрытию механизма их образования в различных условиях и выявлению у них качественно новых физико-химических свойств – электрофизических, каталитических, оптических и др.

Серебро как объект исследований интересно тем, что для него характерно наибольшее разнообразие форм кристаллов, встречающихся в природе и получаемых искусственным путем. В природе этот металл обнаруживается в виде проволочных, сетчатых, игольчатых, ветвистых и волокнистых форм, а также в виде листочков, мхов и высокодисперсных частиц [2, 4, 5]. При электролитическом восстановлении ионов Ag^+ из растворов образуются разветвленные дендриты [6, 7], а при фотохимическом восстановлении ионов Ag^+ в присутствии поливинилового спирта (ПВС) – наностержни и кусты из дендритов [8]. Кристаллы пластинчатой формы, в виде игл, двойников и кубооктаэдров растут в вакууме на нагретых кварцевых подложках [9]. От размера и формы кристаллов серебра, так же как и у многих других твердых веществ, зависят, а в некоторых случаях и определяются их практически значимые свойства. Серебро на термостойких носителях используется в больших количествах в качестве эффективного катализатора при парциальном окислении метанола до формальдегида [10], а также при окислении этилена в окись этилена [11]. Малоатомные кластеры серебра выполняют функцию центров проявления в серебросодержащих фотографических материалах. Нити и

клубки из нитей серебра в проявленных фотослоях характеризуются свойством практически полностью поглощать свет всех длин волн видимой области спектра [12]. Благодаря этому, проявленное изображение оказывается черно-белым. В [13–15] рассматриваются установленные нами условия, при которых на фотослоях, предназначенных для получения черно-белых изображений, вместо нитей и клубков из нитей серебра можно сформировать коллоидные частицы этого металла. В зависимости от размеров, формы и характера распределения в желатиновом слое они избирательно поглощают и рассеивают падающий на них свет. В этом случае без использования окрашенных пигментов или красителей формируется яркое многоцветное (полихромное) изображение: объект съемки воспроизводится в условных цветах, которые в ряде случаев приближены к реальным. Известны и такие методические приемы, при реализации которых частицы коллоидного серебра преобразуются в нитевидные кристаллы. Это происходит при облучении УФ-светом пленок ПВС, содержащих коллоидное серебро и ионы Ag^+ [16, 17].

Кристаллы серебра в виде нитевидно-волокнистых (НВ) форм, разветвленных деревьев, игл, мхов и листьев можно получить методом контактного вытеснения из растворов с использованием фосфора или активных металлов, например меди или цинка. Об этом было известно еще алхимикам [4, 5]. Кроме серебра им удавалось получать таким образом блестящие иглы амальгамы серебра, белые иглы олова на цинке, ветвистые кристаллы свинца на латуни, красные микрокристаллы меди на железе и др. Из этого, однако, не следует, что к настоящему времени обстоятельно изучены физико-химические свойства необычных по форме кристаллов, получаемых с использованием реакций контактного вытеснения из растворов. Напротив, имеются веские основания считать, что эти свойства изучены недостаточно, поскольку в известной обширной литературе по нитевидным кристаллам на этот счет нет никаких упоминаний. Не рассматриваются реакции контактного вытеснения и в литературе, в том числе новой [18], относящейся к химии и физике наноразмерных кристаллов и материалов, весьма перспективных для решения самых различных научных и прикладных задач.

Реакции контактного вытеснения металлов, в частности серебра, принято описывать простыми стехиометрическими уравнениями, типа

$$Me + 2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + Me(NO_3)_2,$$

где Me, например, Zn или Cu.

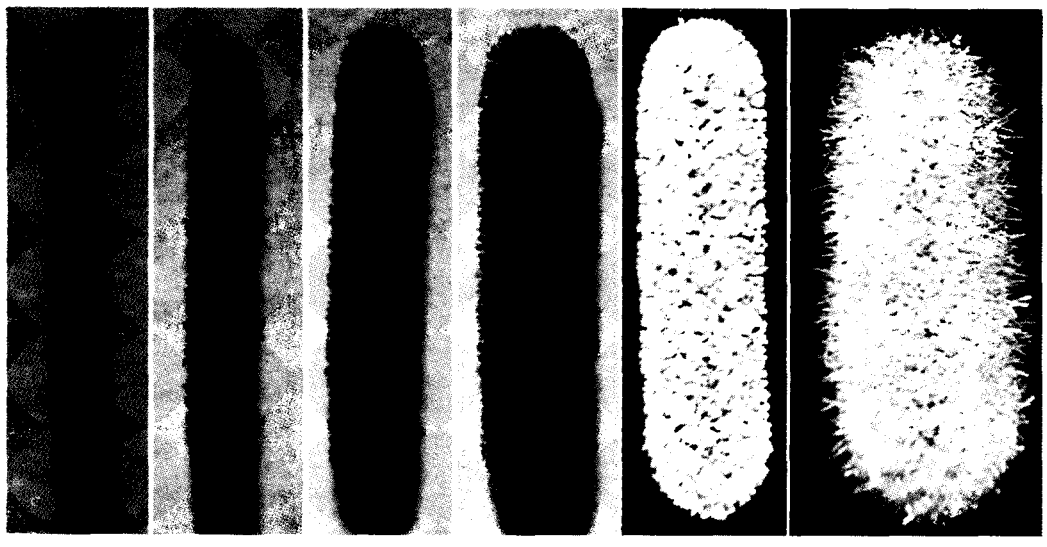
В работах по коррозии металлов и получению токопроводящих покрытий отмечено, что процессы контактного вытеснения металлов (процессы цементации), в отличие от процессов коррозии, протекают с существенно большей скоростью по сложному электрохимическому механизму [19, 20]. Он включает стадии удаления с поверхности металла-восстановителя пассивирующих пленок, роста осадка и замедления скорости в результате истощения раствора и увеличения при этом роли побочных реакций. Процесс обычно заканчивается задолго до наступления термодинамического равновесия. Однако его топохимия до сих пор практически не изучена: неясно, как образуются зародыши новой фазы и как они трансформируются в индивидуальные кристаллы той или иной формы или в пленку. Можно только предполагать, что на характере топохимических превра-

щений каким-то образом должно отразиться то, что в водном растворе различные участки поверхности металла-восстановителя в одно и то же время выполняют две диаметрально противоположные функции: анода, предоставляющего свои электроны ионам Ag^+ и в виде ионов переходящего в раствор, и катода, на котором локализуется восстановление ионов Ag^+ и происходит рост кристаллов.

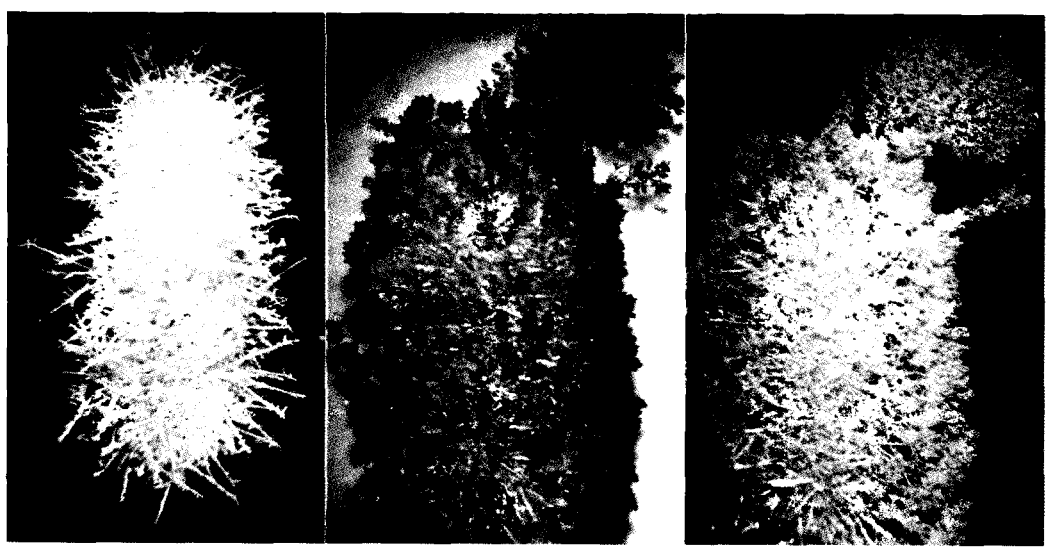
Результаты проведенных нами предварительных опытов позволили установить, что при контактном вытеснении серебра из раствора медью в отсутствие перемешивания на ее поверхности образуются объемные (до ~3 см в диаметре) НВ-структуры из кристаллов серебра самых разных по размерам и форме. Это явилось побудительным мотивом для систематического изучения топохимии процесса формирования таких структур в разных условиях. Предполагалось, что полученные результаты смогут оказаться полезными для углубления существующих представлений о механизме роста кристаллов в необычных для них формах с использованием реакций контактного вытеснения из растворов. Самостоятельный интерес представляет раскрытие природы самоорганизации при росте НВ-структур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты по восстановлению ионов Ag^+ проводились в идентичных условиях без перемешивания раствора при температуре 20±2 °С и многократно повторялись (до 4–5 раз). Растворы разной концентрации готовились из химически чистого препарата $AgNO_3$ и в количестве 5–6 мл наливались в стандартные, инертные по отношению к ионам Ag^+ пластмассовые или стеклянные чашки Петри, диаметром 4 и высотой 1 см. Принимались меры к тому, чтобы растворы как можно меньше времени подвергались воздействию света. Медь была взята либо в виде электролитической проволоки диаметром 0,3 мм, либо в виде фольги, толщиной 100 мкм. Суммарное содержание примесей было меньше 10^{-3} %. Перед опытом ее чистили наждачной бумагой или декапировали в растворе HCl, промывали дистиллированной водой и сушили фильтровальной бумагой. Проволоку длиной 10–12 мм или кусочки фольги 5×6 мм осторожно помещали в центр чашки Петри с раствором. За процессом роста НВ-структур из кристаллов серебра следили непрерывно с помощью оптического стереомикроскопа при увеличении 2–6$^\times$. На место одного из тубусов микроскопа был закреплен зеркальный фотоаппарат «Зенит». Фотоснимки делали через разные промежутки времени при боковой подсветке сосуда с раствором лампой накаливания мощностью 60 Вт. Под дно сосуда подкладывали либо белую, либо черную бумагу, либо ту и другую одновременно в разных местах. Это позволяло получить более подробную информацию о форме частиц серебра и их цветовых оттенках. Электронно-микроскопические наблюдения выполнены на приборе «Cam Scan». Для того чтобы не нарушить форму НВ-структур, сформированных на меди, находящейся на дне пластмассовой чашки Петри, поступали следующим образом. Из чашки осторожно удаляли раствор соли серебра, затем в нее несколько раз заливали и удаляли дистиллированную воду для промывки образца, после чего сушили. Края чашки обрезали лезвием нагретого скальпеля. Далее по общепринятой методике осуществляли подготовку

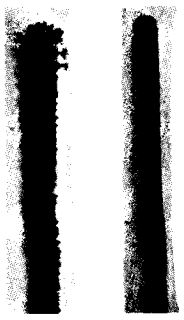


а *б* *в* *г* *д* *е*



ж *з* *и*

Рис. 1. Последовательные стадии роста НВ-структуры из серебра на медной проволочке в 1 %-ном растворе $AgNO_3$ (увеличение 5×). Время роста 2 (*а*), 3 (*б*), 5 (*в*), 6 (*г*), 18 (*д*), 30 (*е*), 120 (*ж*) мин и 24 ч (*з* – на светлом фоне, *и* – на темном фоне) соответственно

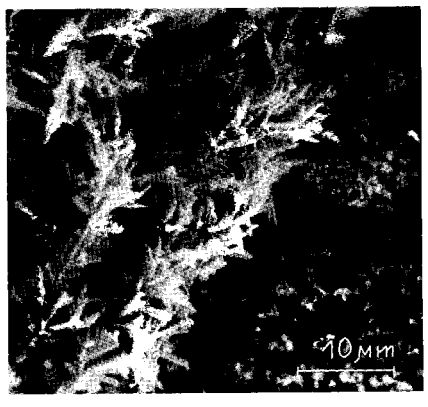


а *б*

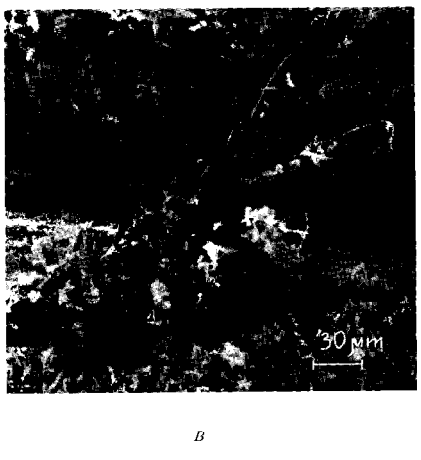
Рис. 2. Вид НВ-структуры на начальной стадии роста в 1 %-ном растворе $AgNO_3$ (*а*) и после извлечения из раствора (*б*). Увеличение 5×



а



б

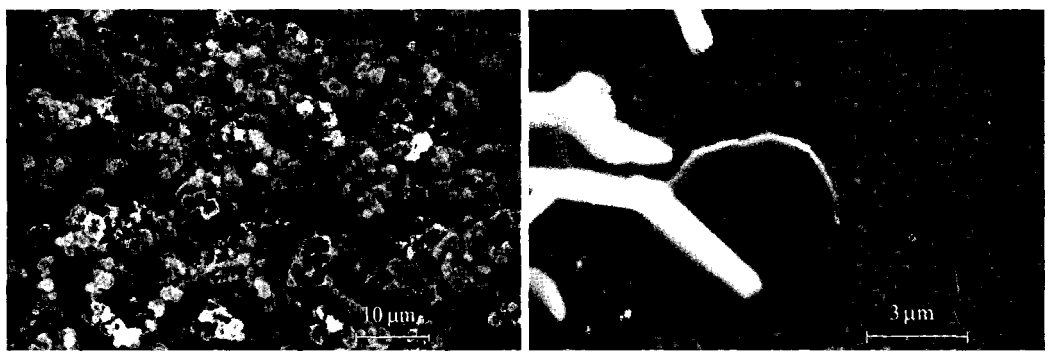


в



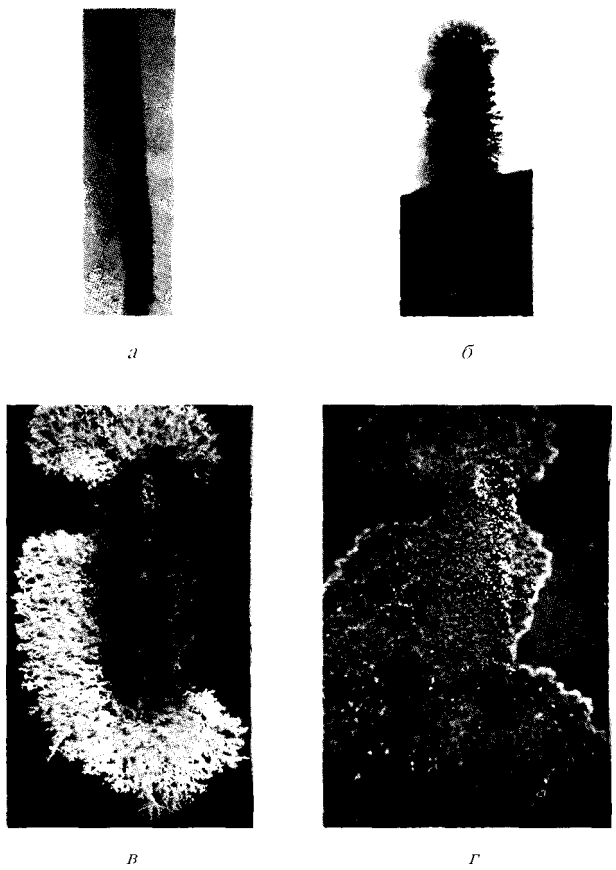
г

Рис. 3. ЭМ-снимки НВ-структуры из серебра на медной проволочке при росте в 1 %-ном растворе $AgNO_3$ на стадии 1 (*а*), 2 (*б*), 3 (*в*) и 4 (*г*)



а *б*

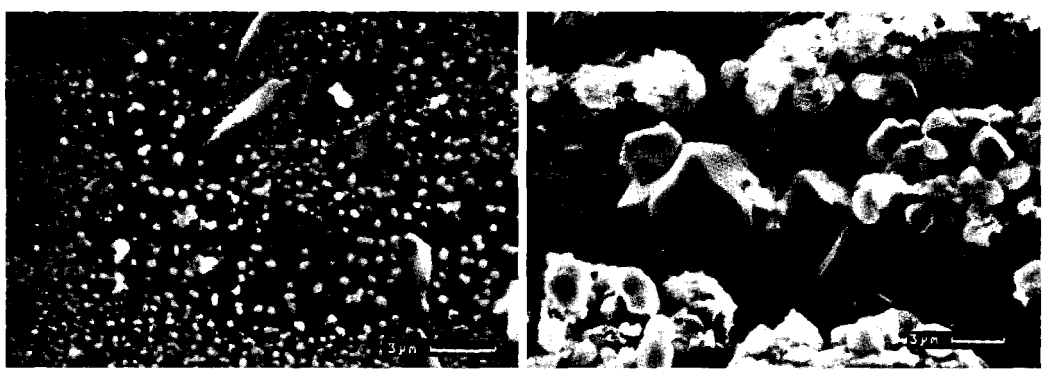
Рис. 4. ЭМ-снимки микрокристаллов серебра, сформированных непосредственно на медной проволочке (*а*) и в объеме 1 %-ного раствора $AgNO_3$ (*б*) на стадии *б*



а *б*

в *г*

Рис. 5. Последовательные стадии роста НВ-структуры из серебра на медной проволочке в 0,2 %-ном растворе $AgNO_3$ (увеличение 5×). Время роста 12 мин (*а*), 55 мин (*б*), 205 мин (*в*) и 24 ч (*г*) соответственно



а *б*

Рис. 6. ЭМ-снимки микрокристаллов серебра, сформированных в объеме 0,2 %-ного раствора $AgNO_3$ (*а*) и непосредственно на медной проволочке (*б*) на завершающей стадии роста НВ-структуры

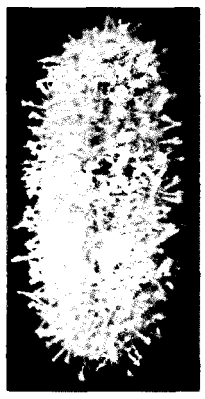


Рис. 7. Вид НВ-структуры из серебра, сформированной на медной проволочке в 17,5%-ном растворе $AgNO_3$. Завершающаяся стадия роста (увеличение 5*)



а *б*

Рис. 8. ЭМ-снимки медной проволочки с выросшими на ней микрокристаллами серебра в 17,5 %-ном растворе $AgNO_3$: *а* – общий вид; *б* – один из участков при большем увеличении, когда на объемных сростках видны агрегаты из зародышей серебра

и просмотр образцов в электронном микроскопе. Процедура подготовки образцов для просмотра в электронном микроскопе облегчалась, когда НВ-структура формировалась на покровном стеклышке, находящемся на дне чашки Петри. Для исключения его прилипания ко дну чашки при сушке между ними помещалась тонкая пленка из лавсана.

Рентгенограммы с образцов снимались на дифрактометре HZG-4A (Carl Zeiss) Cu K_α, Ni-фильтр.

В ряде специально проводившихся опытов микроскопические исследования сопровождались одновременно непрерывной автоматической записью кривых изменения электрического тока, возникающего в процессе формирования нитевидно-волокнистых структур из серебра на меди. Для этого была использована следующая методика. В раствор соли серебра погружались концы (по 2 см) двух никелевых проволок толщиной 0,1 мм. Расстояние между ними было 1,5–2 см. Свободные концы проволок были соединены с микроамперметром (R = 780 Ом). К клеммам микроамперметра подключался вход 12-разрядного аналого-цифрового преобразователя, откалиброванного для измерений в диапазоне ± 1 В. Поскольку в условиях проводившихся опытов никель не восстанавливает ионы Ag^+ (pH раствора близок к 5), то ток в цепи не регистрируется. Если же на конец одной из никелевых проволок, находящейся в растворе, помещается медная проволочка, то микроамперметр регистрирует протекание тока. В процессе роста структуры из серебра на меди его величина непрерывно изменяется. Ток в цепи регистрируется и в тех случаях, когда медная проволочка помещается рядом с никелевой, но только с того момента, когда кристаллы серебра, растущие на меди, начинают с ней контактировать. И в том и в другом случае никель приобретает восстановительную активность, и на нем, как и на меди, начинают расти кристаллы серебра, хотя и с меньшей скоростью. При этом анодное окисление никеля оказывается кинетически заторможенным – присутствие его ионов в растворе не обнаруживается при химическом анализе. Сходная с описанной картина имеет место в тех случаях, когда вместо никелевых проволок используются проволоки из серебра, золота, платины или родия. Выявленные при этом топохимические особенности процессов роста кристаллов серебра на таких проволоках будут рассмотрены в отдельном сообщении.

Оцифрованная разность потенциалов двух электродов (никелевого, контактирующего с медью или с серебром, растущим на нем в растворе $AgNO_3$, и такого же электрода, но контактирующего только с раствором) пропорциональна величине тока ($\Delta E = IR$). Она регистрировалась в ходе эксперимента каждые 0,5 с. Зависимость $\Delta E = f(t)$ отображалась в виде графика на экране компьютера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что концентрация раствора $AgNO_3$ в условиях проводившихся опытов (избыточное содержание меди по сравнению с необходимым для полного восстановления ионов Ag^+, присутствующих в растворе) является одним из самых главных факторов, определяющим скорость начала и последующего роста НВ-

структур, их геометрические размеры, а также размеры и форму кристаллов, из которых они состоят. Наиболее многогранно во времени развиваются топохимические процессы роста НВ-структур на меди в 1 %-ном растворе соли серебра. Мы их рассмотрим вначале, а затем сопоставим с другими изучавшимися случаями для различных концентраций раствора.

РОСТ НВ-СТРУКТУР В 1 %-НОМ РАСТВОРЕ $AgNO_3$

Наблюдения, выполненные с помощью оптического микроскопа, позволяют выделить в процессе роста НВ-структур несколько взаимосвязанных стадий, отражающих сложную последовательность структурных изменений, непрерывно протекающих в формирующихся микрокристаллах серебра и приводящих к их дифференциации по размерам, форме и взаимному расположению. Эти стадии иллюстрируются фотографиями на рис. 1 (см. рис. 1–8 на цветной вклейке).

Стадия 1. Пользуясь общепринятой в топохимии терминологией, назовем ее начальной, или стадией образования зародышей. В оптический микроскоп видно, что процесс восстановления ионов Ag^+ на меди начинается с мгновенного образования на ней зародышей, по своей форме сходных с микроскопическими пушинками снега, только не белого, а черного цвета. В электронном микроскопе они регистрируются как бесструктурные рыхлые пятнистые налеты, неравномерно покрывающие поверхность меди. Рентгенографически установлено, что входящие в их состав частицы серебра представляют собой нанокристаллы с размерами, не превышающими 10 нм. В течение первых двух минут опыта происходит непрерывное образование новых зародышей, причем этот процесс протекает весьма своеобразно: зародыши формируются не только на свободных участках поверхности меди, но также в растворе вблизи от этой поверхности, не теряя при этом контакта с ней за счет связи с теми зародышами, которые образовались в первый момент времени. В разных местах эти процессы протекают с неодинаковой скоростью, и из зародышей образуются подвижные черные рыхлые, как мох, агрегаты с неровными краями, приобретающими форму ветвистых нитей, сходных с протуберанцами (рис. 1, *а*; рис. 2). В таких агрегатах непрерывно протекают структурные превращения, результатом которых является образование микрокристаллов серебра, плоские грани которых сильно отражают падающий на них свет от лампы накаливания. На темном фоне отражающие свет грани кристаллов в составе черных агрегатов видны как мерцающие огоньки. Если в это время осторожно извлечь медную проволочку из раствора, то рыхлый агрегат частиц серебра схлопывается в гладкую пленку (рис. 2).

При промывке в воде и сушке ее форма не изменяется. Для более детального изучения ее структуры с помощью электронного микроскопа часть пленки серебра была отделена от меди механически. Установлено, что слой серебра, непосредственно примыкающий к меди, образован бесструктурными зародышами и их агрегатами, а вышележащий слой – переплетенными друг с другом ветвистыми нитями из кристаллов дендритной формы, сходными с ажурными листьями папоротника (рис. 3, *а*). Их длина достигает 25 мкм, при толщине ствола до 0,3 мкм.

Рентгенографически установлено, что кроме серебра на начальной стадии восстановления ионов Ag^+ на поверхности меди образуется также оксид меди Cu_2O. Интенсивность зарегистрированных интерференционных пиков Cu_2O на рентгенограмме практически не изменяется в процессе последующего роста НВ-структуры. Это позволяет говорить о том, что Cu_2O образуется в незначительных количествах во время реакции.

Стадия 2. Ее можно охарактеризовать как стадию увеличения геометрических размеров НВ-структуры, сопровождающуюся начинающимся ее уплотнением и изменением цвета. Длительность составляет около 4 мин. За это время отмеченное выше различие в скорости образования зародышей на разных участках формирующейся структуры существенно сглаживается, и структура приобретает достаточно симметричную овальную форму, оставаясь при этом рыхлой и подвижной (рис. 1, *б, в, г*). Она растет с примерно одинаковой скоростью во всех направлениях от медной проволочки, и к концу стадии ее диаметр равен ~2,4 мм. Это в 8 раз больше диаметра проволоки (0,3 мм). На протекание в ней структурных превращений указывают происходящие во время роста изменения ее цвета: черный цвет в центре НВ-структуры начинает трансформироваться в темно-серый, ближе к краю – в светло-серый и далее в белый серебристый. По данным электронной микроскопии, существенных изменений в слое серебра, примыкающему к меди, не происходит. Как и на стадии 1, он состоит из бесформенных зародышей и их агрегатов (рис. 3, *б*). Выше его лежащий слой опять-таки образован дендритами папоротникообразной формы, но в данном случае они значительно длиннее (~90 мкм), а их стволы толще (~1,5 мкм).

Стадия 3 начинается на 6–7 мин опыта и продолжается около 10 мин. Ее можно охарактеризовать как стадию завершения процесса изменения цвета НВ-структуры, начавшегося на стадии 2. За это время ее диаметр увеличивается до 3 мм и цвет повсеместно становится белым серебристым (рис. 1, *д*). В ЭМ видно, что концентрация бесформенных зародышей на поверхности меди существенно уменьшилась (рис. 3, *в*). Что же касается самой НВ-структуры, то в ней обнаруживаются не только такие же по форме и размерам дендритные кристаллы, как на стадии 2, но также значительное количество объемных друз. Ветви друз состоят из кристаллов, не имеющих четкой огранки, толщиной до 30 мкм при длине более 100 мкм. Из всего сказанного следует, что на стадиях 2 и 3, в отличие от стадии 1, скорость роста дендритов, приводящая к увеличению их геометрических размеров, превалирует над скоростью образования на них и на меди зародышей серебра и их бесформенных агрегатов.

Стадия 4 начинается примерно с 18-й мин опыта и продолжается от 20 до 50 мин. Ее можно охарактеризовать как стадию углубления процесса дифференциации дендритных кристаллов серебра в составе НВ-структуры по размерам и одновременно начинающегося образования и роста с ее периферийных участков кристаллов в виде игл, приводящего к увеличению геометрических размеров НВ-структуры до ~5 мм в диаметре.

В формирующейся структуре происходит существенное уменьшение количества дендритных кристаллов папоротникообразной формы, характерных для предшествующих стадий, и весьма заметное увеличение количества кристаллов в

форме отдельных игл и друз из таких игл. Процессы трансформирования дендритных кристаллов в иглы протекает легче на удаленных от меди участках структуры и труднее на участках, непосредственно примыкающих к меди. Благодаря этому, структура приобретает форму ежа (рис. 1, *е*). Иглы-колючки в такой структуре неодинаковы по размерам и форме. В ЭМ видно (рис. 3, *г*), что иглы имеют как острые, так и притупленные концы, а их длина может превышать 2000 мкм при толщине до 20 мкм. Отдельные иглы представляют собой сростки из множества кристаллов с размерами до 50–100 мкм, не имеющих строгой геометрической формы.

Стадия 5 – стадия ветвления игл. Ее начало частично перекрывается с предыдущей стадией: она начинается на 50–60-й мин опыта и длится около 1 ч. В течение всего этого времени продолжает развиваться процесс дифференциации игл по размерам и форме с одновременным увеличением диаметра НВ-структуры до 7–8 мм. Размеры отдельных игл достигают 3 мм при толщине 0,2 мм. В это время практически на всех иглах появляются боковые короткие отростки длиной до 0,5 мм и такие же отростки, веером расходящиеся в разные стороны, как на острых, так и на притупленных вершинах игл. Растущие иглы с отростками приобретают форму карликовых деревьев, имеющих ствол и боковые серебристые ветви (рис. 1, *ж*).

Стадия 6 – завершающая. Она самая продолжительная по времени (более 5 ч) и характеризуется рядом самостоятельных весьма существенных особенностей.

Во-первых, тем, что в это время на вершинах всех кристаллов в составе НВ-структуры начинают образовываться частицы серебра черного цвета, по своей форме ничем не отличающиеся от зародышей-пушинок, наблюдаемых в оптический микроскоп на стадии 1. Из агрегатов таких частиц на всех серебряных иглах белого цвета с отростками образуется рыхлая ажурная черная крона (рис. 1, *з, и*). Так же как на стадии 1, из них образуются дендритные микрокристаллы, грани которых сильно отражают свет от лампы накаливания. Отражающийся свет и в этом случае зрительно регистрируется в виде мерцающих огоньков.

Во-вторых, в это время от отдельных мест НВ-структуры (от одного, двух, а иногда и от большего количества мест) начинают отпочковываться и расти по дну чашки Петри в сторону ее краев ответвления из взаимосвязанных друг с другом частиц серебра. Площадь, занимаемая подобными ответвлениями (они видны в верхней части на рис. 1 *з, и*), может превышать 36 мм^2. С помощью ЭМ установлено, что ответвления состоят из кристаллов дендритной формы. По ходу реакции их поверхностный слой, так же как других кристаллов, покрывается бесформенными агрегатами черных частиц, по своей форме и размерам не отличающихся от зародышей.

В-третьих, по данным ЭМ, слой рыхлого серебра, непосредственно примыкающий к медной проволочке, в это время преобразуется в слой ограненных кристаллов (в форме, близкой к октаэдру) с размерами до ~3 мкм. Такие кристаллы, как правило, формируются не по одиночке, а скоплениями. В скоплениях может находиться от 10 до 100 кристаллов одновременно. Это дает основание предполагать, что образованию одних ограненных кристаллов каким-то образом способствует присутствие рядом других таких же кристаллов. Отметим, что слой огра-

ненных кристаллов, примыкающих к проволочке, формируется со всех ее сторон. Однако в ее нижней части, которая во время реакции находится ближе к дну чашки Петри, размеры кристаллов меньше (около 3–5 мкм), но их количество на единицу площади существенно больше (рис. 4, *а*).

В-четвертых, с момента начала формирования черных бесформенных агрегатов на вершинах всех кристаллов НВ-структуры становится хорошо заметным образование микрокристаллов серебра в объеме раствора. Их появление легче всего наблюдать в оптический микроскоп на темном фоне. Микрокристаллы серебра, формирующиеся в растворе, находятся в непрерывном движении. Отражаемый их гранями свет зрительно воспринимается в виде неожиданно периодически появляющихся в разных местах раствора и тут же исчезающих ярких вспышек. Вначале вспышки в растворе обнаруживаются вблизи края НВ-структуры, но постепенно и вдали от нее, на расстоянии, превышающем 2 см. За 1–2 ч до окончания рассматриваемой стадии количество вспышек достигает апогея. В это время раствор подобен небу с мерцающими звездами. Постепенно микрокристаллы серебра, отражающие свет, под действием сил гравитации осаждаются на дно сосуда. Из них вокруг НВ-структуры образуется четко различимый ореол белого цвета. Микрокристаллы серебра накапливаются в разных местах сосуда, но в образуемом из них ореоле их количество максимально. В электронном микроскопе видно, что микрокристаллы представляют собой тонкие пластиночки с неровными закругленными краями, с размерами до 0,3 мкм (рис. 4, *б*). Однако на тех участках на дне сосуда, где таких кристаллов накапливается много и они контактируют с НВ-структурой, их размеры существенно больше – 3,5 мкм (рис. 4, *б* – в центре и слева). К моменту завершения рассматриваемой стадии геометрические размеры НВ-структуры составляют 2,5–3 см в диаметре. Это почти в 250–300 раз больше диаметра медной проволочки, на которой начинался процесс ее роста. С помощью электронного микроскопа в НВ-структуре можно выявить несколько ярусов: нижний, непосредственно примыкающий к меди, состоящий из ограненных кристаллов; средний из леса дендритов папоротникообразной формы и верхний из веером расходящихся в разные стороны длинных игл с отростками, поверхностный слой которых покрыт бесформенными агрегатами.

В таком виде НВ-структура и микрокристаллы на дне сосуда не претерпевают сколько-нибудь заметных изменений, если продолжают оставаться в истощенном по ионам Ag^+ растворе, закрытом крышкой, в течение 24–48 ч. Но если предоставить возможность воде медленно испаряться, то цвет структуры и связанных с ней ветвистых отростков начинает изменяться: черное поверхностное серебро постепенно трансформируется в темно-серое (рыжее), светло-серое и белое серебристое. Эти превращения можно рассматривать как следствие того, что при испарении воды увеличивается концентрация раствора соли серебра и кинетически заторможенный к концу рассматриваемой стадии процесс восстановления ионов Ag^+ начинает развиваться более энергично. Химический анализ раствора показал, что к моменту завершения рассматриваемой стадии на рост НВ-структуры расходуются не все ионы Ag^+, а только примерно две трети от их первоначального количества.

Исследования с помощью электронного микроскопа позволяют сделать однозначное заключение о том, что при испарении воды бесструктурные скопления из зародышей на периферийных участках поверхности кристаллов трансформируются в микрокристаллы и в объемные сростки из кристаллов, имеющих признаки огранения, с размерами до 2 мкм. Одновременно увеличивается длина игл и их толщина.

Сходные с только что рассмотренными процессы, но протекающие значительно энергичнее и глубже, наблюдаются тогда, когда в истощенный по ионам Ag^+ раствор добавляется небольшими порциями свежий раствор соли серебра. В электронный микроскоп видно, что в этом случае из первоначально рыхлых бесструктурных агрегатов (на иглах) образуются микрокристаллы серебра с размерами до 30 мкм и глобулы из микрокристаллов с явными признаками огранения. Сами иглы трансформируются в массивные сростки из пластинчатых дендритов с неровными краями, имеющих размеры до 100 мкм. При этом размеры и форма микрокристаллов серебра, находящихся на дне сосуда, практически не изменяются. Но те, которые находятся в контакте с НВ-структурой, преобразуются в тонкие ограненные пластиночки, имеющие форму, близкую к прямоугольной (до 30×30 мкм), и в сростки из таких пластиночек. Так же как при испарении воды, отмеченные изменения размеров и формы кристаллов серебра сопровождаются изменением цвета всей НВ-структуры, который повсеместно из черного трансформируется в белый серебристый. Результаты этих опытов позволяют считать, что пассивация поверхности кристаллов серебра в результате изменения состава раствора во время реакции не может быть основной причиной кинетической заторможенности роста НВ-структур на ее завершающей стадии, когда в растворе еще остается достаточно большое количество ионов Ag^+. Наиболее вероятно, что замедление скорости роста является следствием того, что вблизи медной проволочки оказывается очень мало ионов Ag^+, необходимых для окисления меди, сопровождающегося появлением электронов в количестве, достаточном для восстановления ионов Ag^+ не только на собственной поверхности, но и на контактирующих с ней кристаллах серебра. Из этих же опытов следует, что присутствующий на меди оксид (Cu_2O) и слой кристаллов серебра являются пористыми и не оказывают заметного влияния на процесс торможения роста НВ-структуры. В связи со сказанным отметим, что кислород, если он даже присутствует в малых количествах в растворе, также не мог замедлить рост НВ-структуры. Установлено, что если медную проволочку извлечь из раствора на любой из стадий роста НВ-структуры, а затем, после ее контакта с воздухом, вновь поместить в раствор, то это не изменяет ее восстановительной активности по отношению к ионам Ag^+. Осажденное на медной проволочке серебро также не пассивируется при контакте с воздухом. На нем, как и на меди, с которой оно находится в контакте, ионы Ag^+ продолжают легко восстанавливаться.

Установлено, что все рассмотренные стадии процесса роста НВ-структур реализуются совершенно идентично в тех случаях, когда медная проволочка берется длиной не 10–12 мм, как в рассмотренных опытах, а существенно больших размеров (~5 см) и при этом имеет любую форму, например форму дуги, или когда вместо проволочки используется фольга из меди. Если же в сосуд с

раствором помещается не одна, а сразу две проволочки (параллельно друг другу) на некотором расстоянии одна от другой (1–2 см), то рост игл между ними протекает медленнее, чем на периферийных участках. Это может быть следствием быстрого истощения раствора по ионам Ag^+ в области между проволочками и медленности диффузии в эту область ионов Ag^+, необходимых для роста кристаллов, из удаленных от нее мест. В этом случае, в дополнение к сказанному, на стадии формирования на поверхности НВ-структуры черного рыхлого серебра, появление «вспышек» за счет отражения света гранями микрокристаллов наблюдается прежде всего на участках раствора между проволочками и с запозданием в объеме раствора за пределами проволочек. Поскольку вспышки в растворе во всех случаях начинают обнаруживаться на стадии роста НВ-структур, близкой к завершению, то можно было допустить, что их появление каким-то образом связано с накоплением в растворе ионов меди. Для проверки этого предположения были проделаны такие опыты. Исходный раствор $AgNO_3$ был с самого начала разбавлен 2%-ным раствором $Cu(NO_3)_2$ в соотношении 1:5. Как оказалось, при помещении в него медной проволочки микрокристаллы серебра, отражающие свет в форме вспышек, начинают обнаруживаться в объеме раствора не на глубоких стадиях процесса роста НВ-структуры, а сразу же, спустя 2–3 мин после начала опыта. Они наблюдаются в течение 2–3 ч. Казалось бы, это подтверждает предположение о взаимосвязи появления вспышек с накоплением ионов меди в растворе. Однако дополнительно проведенные опыты не подтвердили это предположение. Установлено, что если раствор соли серебра разбавлять аналогично не нитратом меди, а другими нитратами (калия или аммония), то результаты получаются качественно одинаковыми. Из этого следует, что роль катионов меди, так же как катионов калия или аммония, в появлении вспышек менее существенна или несущественна вообще по сравнению с ролью ионов NO_3^-.

Для последующего обсуждения вопроса о природе вспышек интерес могут представить результаты опытов, которые позволили установить следующее. Если взять раствор $AgNO_3$, содержащей нитрат меди или калия, и поместить в него медную проволочку, предварительно отделив этот раствор от такого же раствора в том же сосуде целлофановой пленкой, то, как оказалось, вспышки начинают появляться очень быстро (через 2–3 мин) и в этой и в другой части раствора. Принимая во внимание малый радиус пор целлофана, можно предполагать, что через целлофан проходят либо только ионы, способные участвовать в окислительно-восстановительном процессе, либо малоатомные кластеры серебра в количестве, достаточном для их последующей агрегации и образования микрокристаллов, дающих «вспышки» в объеме раствора. Отметим, что разбавление раствора соли серебра нитратами способствует не только ускорению процесса появления вспышек в объеме раствора. Оно влияет также на топохимию процесса роста НВ-структур.

При разбавлении раствора нитратами меди, калия или аммония процессы роста НВ-структур оказываются качественно одинаковыми. Так же как в случае чистого раствора $AgNO_3$, процесс начинается (стадия 1) с образования на поверхности меди черных частиц серебра (зародышей) в форме микроскопических пушинок. Они и в этом случае подобны мху и неравномерно обволакивают проволочку со всех сторон в виде рыхлых подвижных агрегатов с разрывами, сходных с проту-

беранцами. Но за одно и тоже время реакции (5 мин) геометрические размеры НВ-структуры из таких агрегатов в растворах с нитратами оказываются большими в 1,5–2 раза. В последующем (через 20–30 мин после начала опыта) такой агрегат частиц приобретает симметричную овальную форму, но значительно менее компактную, чем в случае чистого раствора $AgNO_3$. Этот процесс сопровождается изменением цвета структуры. В центре она становится белой серебристой, так же как на периферийных участках, а между ними темно-серой. Дальнейший рост структуры в течение 5–8 ч приводит к тому, что отмеченные изменения цвета становятся все более отчетливо выраженными, причем не за счет образования игл, характерных для чистого раствора $AgNO_3$, а за счет образования кристаллов исключительно в форме дендритов. Конечные размеры НВ-структуры из таких кристаллов достигают, как и в случае раствора чистого $AgNO_3$, более 2,5 см в диаметре.

РОСТ НВ-СТРУКТУР В РАСТВОРЕ $AgNO_3$ 0,2 %-НОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Начальная стадия роста НВ-структур в таком растворе качественно сходна с уже рассмотренными случаями для 1 %-ного раствора и для такого же раствора, разбавленного нитратами, но протекает значительно медленнее. Кроме того, она имеет еще одну существенную особенность. В момент погружения проволочки в раствор она вначале сразу же покрывается легкой матовой пленкой и уже затем на ней начинается образование черных зародышей в форме пушинок. Возможно, что с образования матовой пленки начинается восстановление ионов Ag^+ и в ранее рассмотренных случаях, но заметить это в оптический микроскоп очень трудно из-за большей скорости начала формирования черных зародышей. Далее процесс развивается следующим образом. Из агрегатов, состоящих из контактирующих друг с другом зародышей, формируется точно так же, как на стадии 1 для 1 %-ного раствора $AgNO_3$, черная рыхлая структура с неровными краями (сравн. рис. 1, *а* и рис. 5, *а*) диаметром ~0,1 мм, но за время, примерно в 6 раз большее. Так же медленно она приобретает симметричную овальную форму, с неровными извилистыми краями. При этом черный цвет изменяется на темно-серый. Кристаллы, из которых она состоит, по своей форме и размерам сходны с теми, что наблюдаются на самой начальной стадии для 1 %-ного $AgNO_3$, как на рис. 3, *а*. Это переплетенные друг с другом дендриты, сходные с листьями папоротника. На них и в слое серебра, непосредственно примыкающем к меди, видны в электронном микроскопе как индивидуальные бесформенные зародыши, так и их агрегаты. Слой темно-серого серебра постепенно уплотняется за счет увеличения размеров дендритных кристаллов и через 30–35 мин после начала опыта характер роста НВ-структуры изменяется. Овальная форма сформированной к этому времени НВ-структуры из темно-серого серебра изменяется незначительно при увеличении диаметра до 2 мм, но далее, по мере роста, от ее отдельных периферийных участков начинают отпочковываться и расти с разной и достаточно большой скоростью ветвистые белые дендриты. Центральная часть структуры также становится белой серебристой (рис. 5, *б*). Из-за неодинаковой скорости роста белых дендритов в стороны от периферийных темно-серых участков НВ-структура че-

рез 1,5–3,5 ч приобретает форму, сходную с формой гантели (рис. 5, *в*). В ее темно-серой части дендритные кристаллы упакованы плотнее и их длина короче по сравнению с периферийной белой, где они значительно длиннее (до 100 мкм), и между ними много пустого пространства. Кристаллы в форме игл в данном случае не образуются.

В течение последующих 4–24 ч не наблюдается ощутимого изменения формы растущих дендритных кристаллов в составе НВ-структуры, достигающей своего максимального диаметра, большего 2,5 см. Однако цвет структуры становится повсеместно черным, как и в других ранее рассмотренных случаях. Изменение цвета обусловлено присутствием на поверхности кристаллов рыхлого подвижного слоя серебра, состоящего из бесформенных зародышей и их агрегатов. И в этом случае вокруг структуры формируется ореол из белых микрокристаллов серебра, заметный при рассмотрении структуры на светлом фоне (рис. 5, *г*). Они представляют собой небольшие по размерам тонкие пластиночки и глобулы разных размеров (до ~0,1 мкм). Кроме таких кристаллов на дне сосуда обнаруживаются и более крупные в виде утолщенных объемных игл длиной до 3–4 мкм и агрегаты из объемных кристаллов, у которых заметны признаки огранения (рис. 6, *а*). И те и другие вначале образуются в объеме раствора на стадии формирования черного серебра на НВ-структуре и до осаждения на дно сосуда видны в микроскоп по отражаемому ими свету в виде вспышек. И в этом случае на завершающей стадии процесса роста НВ-структуры слой серебра, непосредственно примыкающий к медной проволочке, образован объемными кристаллами с хорошо выраженными признаками огранения, но с размерами до трех раз большими (от 1,5 до 10 мкм), чем при использовании раствора 1 %-ной концентрации (рис. 6, *б*).

РОСТ НВ-СТРУКТУР В РАСТВОРАХ $AgNO_3$ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ (17,5 %)

Он характеризуется следующими наиболее существенными особенностями, отличающими его от предыдущих случаев: на всей поверхности медной проволочки в первый момент времени (несколько секунд) образуются черные зародыши, которые сразу же по мере увеличения их количества трансформируются в белые дендриты, по своей форме и размерам сходные с наблюдаемыми на стадии 3 для 1 %-ного раствора соли серебра (как на рис. 1, *д*).

Геометрические размеры НВ-структуры в процессе роста увеличиваются медленнее при сохранении ее симметричной овальной формы: через 17 мин после начала опыта ее диаметр составляет ~2 мм, т. е. он примерно такой же, как в случае 1 %-ного раствора через 5–6 мин после начала опыта. В данном случае НВ-структура более компактна и состоит не только из более толстых (0,2 мм), но и более коротких (0,4 мм) игл. В течение последующего времени (2–4 ч) рост структуры происходит не столько за счет непрерывного образования новых зародышей, сколько за счет увеличения размеров дендритных кристаллов, их слияния и трансформирования в утолщенные иглы. Несмотря на присутствие в растворе значительного количества меди и ионов Ag^+, геометрические размеры

структуры, спустя 4 ч после начала опыта, практически не изменяются. Ее диаметр за одно и то же конечное время роста не превышает 1 см, что почти в 3 раза меньше, чем для 1 %-ного раствора $AgNO_3$ (рис. 7).

Имеются основания предполагать, что наиболее вероятной причиной прекращения роста НВ-структуры в данном случае является образование на поверхности меди компактного слоя серебра, кинетически затормаживающего протекание на ней окислительно-восстановительной реакции.

Существование плотного слоя серебра подтверждается ЭМ-наблюдениями. Он состоит из ограненных кристаллов в форме, близкой к октаэдрической, и их сростков, подобных представленным на рис. 4, *а*. Однако размеры таких кристаллов существенно различны – от 1 до 15–20 мкм. На ЭМ снимках (рис. 8, *а*) видно, что иглы растут на этом слое, как деревья в густом лесу. У них тонкое основание и клином отходящая от него вверх массивная крона, но не ветвистая, как в ранее рассмотренных опытах, а компактная, состоящая из сростков кристаллов, не имеющих строгой геометрической огранки. Высота таких «деревьев» достигает 1000 мкм, толщина основания ~20 мкм, а изрезанная впадинами и выступами плотная крона ~300 мкм. При большом увеличении (рис. 8, б) на поверхности многих кристаллов видны зародыши и их агрегаты.

Ни на одной из стадий роста НВ-структуры в этом случае вспышки в растворе не наблюдаются. Не изменяется и ее белый серебристый цвет.

Из рассмотренных результатов микроскопических наблюдений можно сделать достаточно обоснованное заключение о том, что процесс восстановления ионов Ag^+ на меди, независимо от того, при каких условиях он реализуется, представляет собой весьма своеобразную периодическую топохимическую реакцию, когда стадии ускорения и замедления роста НВ-структур с течением времени чередуются. Весьма примечательно, что наблюдаемая периодичность роста НВ-структур достаточно отчетливо коррелирует с выявленным нами характером изменения тока в цепи, составленной из двух никелевых электродов, связанных с микроамперметром, концы которых опущены в раствор $AgNO_3$, как описано в методической части данной статьи. Установлено, что ток в цепи начинает регистрироваться с того момента, когда один из электродов вступает в контакт с серебром, растущим на медной проволочке, находящейся рядом с ним в том же растворе. В качестве примера на рис. 9 приведена кривая изменения тока во времени при росте НВ-структуры в 1 %-ном растворе $AgNO_3$, т. е. для случая когда все стадии роста проявляются наиболее отчетливо. Несмотря на то что в данном случае через внешнюю цепь течет лишь небольшая часть тока, обусловливающего электрохимическое сопряжение анодной реакции (окисление меди) с катодной (восстановление ионов Ag^+), используемая нами методика его измерения позволяет однозначно установить, что наблюдаемое изменение тока во времени носит ярко выраженный осциллирующий характер, соответствующий стадийному характеру структурных превращений, протекающих в НВ-структуре в разные периоды времени. На начальной стадии формирования НВ-структуры в виде мха из мелких дендритов осцилляции тока происходят с большой амплитудой. На стадии уплотнения мха и увеличения размеров дендритных кристаллов осцилляции тока проявляются менее четко. Однако на стадии ветвления игл и последующего покрытия

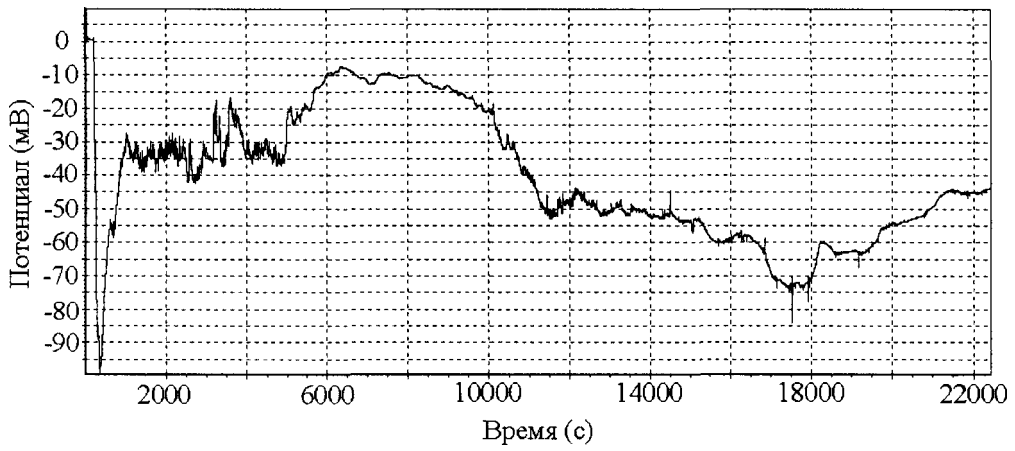


Рис. 9. Изменение тока во времени, начиная с момента контакта микрокристаллов серебра, растущих на медной проволочке в 1 %-ном растворе $AgNO_3$, с никелевым электродом

их черным серебром они проявляются с новой силой. Осцилляции продолжаются и далее, когда процесс роста структур становится кинетически сильно заторможенным из-за постепенного истощения раствора по ионам Ag^+, но уже с небольшой амплитудой колебаний тока.

В случае раствора $AgNO_3$ с высокой концентрацией наблюдаемые осцилляции тока (рис. 10) весьма значительны только в начальный момент времени, когда происходит образование зародышей и трансформирование их в иглы, но далее, вследствие образования достаточно компактного слоя серебра на обоих электродах, осцилляции практически полностью прекращаются.

В растворах низкой концентрации (0,2 %), а также в растворах, содержащих дополнительно водорастворимые нитраты, осцилляции тока весьма существенны на всех стадиях роста НВ-структур, и они продолжаются в большем временном

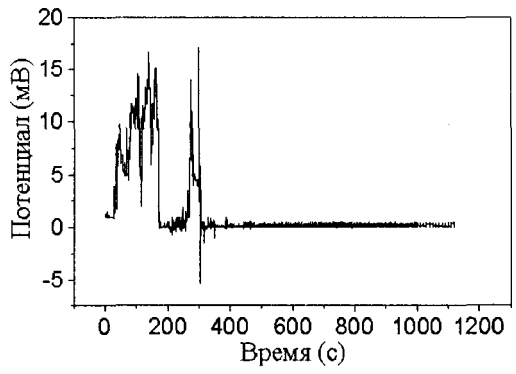


Рис. 10. Изменение тока во времени, начиная с момента контакта микрокристаллов серебра, растущих на медной проволочке в 17,5 %-ном растворе $AgNO_3$, с никелевым электродом

интервале. Это можно объяснить тем, что в данном случае, как и 1 %-ном растворе $AgNO_3$, больше временных периодов образования неравновесных зародышей. Кроме того, колебания тока могут быть следствием увеличения размеров зародышей и агрегации, приводящей к уменьшению их поверхностной энергии.

При рассмотрении возможных причин, определяющих начало и последующее развитие процессов восстановления ионов Ag^+ на меди, результатом которого является образование НВ-структур из кристаллов серебра, разных по форме и размерам, будем исходить из того, что этот процесс является гетерогенным и реализуется по электрохимическому механизму, т. е. так же как известные процессы коррозии металлов. В начальный момент времени местом локализации анодных и катодных реакций являются разные участки поверхности меди, контактирующие с раствором, а далее с момента появления на меди серебра происходит отчетливо наблюдаемое пространственное разделение этих реакций – анодной на меди, а катодной на формирующихся кристаллах НВ-структуры, обеспечивающей ее непрерывный рост. Присутствие на меди оксида (Cu_2O), если и влияет на скорость роста, то весьма несущественно, т. к. НВ-структура за время опыта, как уже отмечалось, достигает значительных геометрических размеров. Совершенно очевидно, что для роста НВ-структуры необходим направленный поток к кристаллам серебра в ее составе электронов от меди, обеспечивающих возможность восстановления окружающих ионов Ag^+. Логично допустить, что ступенчатость процесса роста может быть достигнута только в том случае, когда количество электронов, поступающих в разные промежутки времени на растущие кристаллы, не будет строго сбалансировано с количеством окружающих их ионов Ag^+, способных на них восстановиться до металла, из-за медленности их диффузии к таким кристаллам из объема раствора. Это означает, что кристаллы серебра какую-то часть времени должны нести на себе нескомпенсированный электрический заряд. Существование избыточного отрицательного заряда на кристаллах, в особенности на остриях игл, может привести к ситуации, когда окружающие их ионы Ag^+ быстро восстанавливаются с образованием большого количества зародышей. Последующий их рост в этом случае будет определяться тем, насколько быстро к ним будут диффундировать ионы Ag^+ из удаленных мест раствора и восстанавливаться на них. Можно предположить, что изменение соотношения скоростей этих процессов (поступление на кристаллы электронов от меди и восстановление ионов Ag^+, медленно диффундирующих к участкам кристаллов, на которых они локализуются) определяет характер ветвления игл, а также размеры и форму кристаллов серебра, входящих в эти ветвления, наблюдаемые в наших опытах.

Имеются основания считать, что переходу меди в раствор в виде ионов и освобождению при этом электронов способствует электростатическое поле окружающих ее анионов, причем главенствующую роль играют анионы NO_3^-. При их избытке в растворе, как отмечалось, легче происходит образование бесструктурных зародышей, труднее протекают процессы их агрегации и трансформирования в крупные кристаллы серебра. Более того, в данном случае легче, чем в других, начинают наблюдаться микрокристаллы серебра в объеме раствора. Каким бы конкретным образом не способствовали ионы NO_3^- переходу меди в раствор с освобождением электронов для восстановления ионов Ag^+, такой переход прин-

ципиально возможен как в виде двухвалентных катионов, так и одновалентных, или тех и других одновременно:

$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2e, \qquad Me \rightarrow Me^{+} + e.$$

В случае образования и накопления в растворе одновалентных катионов логично допустить их участие в восстановлении находящихся в нем ионов Ag^{+} по различным реакциям: либо непосредственно $Me^{+} + Ag^{+} \rightarrow Me^{2+} + Ag^{0}$, либо через диспропорционирование $2Me^{+} \rightarrow Me^{2+} + Me^{0}$ и далее, $Me^{0} + Ag^{+} \rightarrow Me^{+} + Ag^{0}$ или $Me^{0} + 2Ag^{+} \rightarrow Me^{2+} + 2Ag^{0}$. Реализация этих реакций как раз и может быть причиной последующего образования в растворе малоатомных кластеров серебра, а из них микрокристаллов, отражающих свет и наблюдаемых в форме вспышек. В связи со сказанным отметим, что участие реакций диспропорционирования интермедиатов хорошо известно в электрохимических процессах [19]. Их следствием является ухудшение качества катодных осадков и образование порошкообразного налета растворяемого металла на поверхности анода. Предотвратить образование шероховатых катодных электролитических осадков удается добавлением в раствор ПАВ или лигандов, образующих прочные комплексы с основным металлом.

У нас нет оснований полностью исключить и другую возможную причину появления микрокристаллов серебра (вспышек) в объеме раствора: если на формирующихся микрокристаллах действительно накапливается значительный по величине электрический заряд, то в какой–то момент времени силы кулоновского отталкивания могут заставить их перейти в раствор. Но, судя по всему, если это происходит, то в каких-то исключительных случаях, например, когда микрокристаллы или кластеры серебра имеют небольшие размеры (меньше пор целлофана, с которым проводились ранее рассмотренные опыты) и между ними и окружающим их раствором образуется электрическое поле с достаточно высокой напряженностью. В объеме раствора микрокристаллы могут переноситься конвекционными потоками.

Рассмотренные результаты экспериментального исследования роста НВ-структур отражают совершенно необычные процессы самоорганизации, сопровождающиеся не только появлением микрокристаллов в объеме раствора, но также в непрерывно изменяющих свои размеры и форму кристаллах серебра в составе самих НВ-структур. В отличие от хорошо изученных к настоящему времени процессов роста кристаллов различных веществ в равновесных условиях, когда формирование новых граней осуществляется за счет образования и закрепления на них зародышей по различным механизмам, в т. ч. учитывающим роль винтовых дислокаций, в рассматриваемых нами случаях этот рост протекает значительно сложнее. Стадии образования зародышей, увеличения их количества, сращивания друг с другом и послойного роста чередуются в до конца не раскрытой последовательности, на которую откладывает свой отпечаток непрерывно изменяющийся состав раствора и образующийся на меди слой серебра, замедляющий диффузию к ней ионов Ag^{+} и диффузию от нее ионов меди в раствор.

Одну из возможных причин периодичности роста НВ-структур можно себе представить следующим образом. Если исходить из того, что скорость восстановления ионов серебра определяется соотношением парциальных скоростей анодного растворения меди и катодного восстановления серебра, то можно предположить,

что в какой-то момент времени одна из этих стадий становится лимитирующей. Этой стадией может быть окисление меди, ибо поверхность серебра, на каком может идти этот процесс, очень велика. В то же время допустимо, что и этот процесс может оказаться лимитирующим из-за появления диффузионных затруднений в поставке ионов серебра к местам, на которых они могут восстанавливаться. Если в какой-то момент времени начинается экзотермическая рекристаллизация поверхностного серебра, блокирующего поверхность меди, то процесс растворения меди может ускориться. В свою очередь это приведет к ускорению процесса восстановления серебра с образованием частиц, формирующих рыхлую (мохоподобную) структуру и дендритов. Потом процесс восстановления вновь может затормозиться из-за диффузионных затруднений, чем снова обеспечиваются условия, благоприятные для рекристаллизации частиц серебра в форме мха и мелких дендритов. Наблюдаемая в опытах склонность первичного серебра к рекристаллизации свидетельствует о том, что оно находится в неравновесном состоянии, подобно серебру, образуемому на электроде в условиях значительного перенапряжения [21].

В настоящее время трудно ответить на вопрос о том, может ли низкотемпературная рекристаллизация привести к образованию значительных по размеру и достаточно совершенных по структуре и форме кристаллов серебра. Для получения ответа на этот вопрос требуется проведение специального исследования.

В заключение автор выражает сердечную благодарность своему учителю и коллеге – академику НАН Беларуси В. В. Свиридову за неослабевающий интерес к проводившемуся мной исследованию и многократное обсуждение полученных результатов. Автор весьма признателен также Л. С. Ивашкевич, А. С. Лях-ову и Д. О. Ивашкевичу за съемку рентгенограмм; Л. В. Марковой и Т. И. Пинчук за помощь в проведении ЭМ-исследований; Г. А. Рагойше за запись кривых изменения тока во время формирования НВ-структур; Е. М. Рахманько и Н. А. Олех за спонсорскую помощь при изготовлении фотографий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каррол-Починский Ц.* Материалы будущего. М., 1966.
2. *Вильке К. Т.* Методы выращивания кристаллов. Л., 1968.
3. *Гиваргизов Е. И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М., 1977.
4. *Фэдо Ф.* Химик-любитель. СПб., 1905.
5. Энциклопедический словарь / Под ред. И. Е. Андреевского. СПб., 1900. Т. 58. С. 669.
6. *Мурашова И. Б., Помосов А. В.* // Электрохимия. 1989. Т. 30. С. 55.
7. *Мурашова И. Б., Рудой В. М., Бурханова Н. Г.* // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 10. С. 1260.
8. *Yong Zhou, Shu H. Yu, Cui Y. Wang.* // Advanced Materials. 1999. V. 11, № 10. P. 850.
9. *Bogels G., Meekes H., Bennema P., Bollen D.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 7577.
10. *Батян Е. Ю., Матвейчук С. В., Браницкий Г. А.* // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 6. С. 889.
11. *Бальжинимаев Б. С.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, № 6. С. 879.
12. *Джеймс Т. Х.* Теория фотографического процесса. Л., 1980.
13. *Branitsky G. A., Stashonok V. D., Sviridov V. V., Sergeeva O. V.* // Proc. Int. Congress on Imaging Science (ICPS'98). Sept. 7–11, 1998. Univ. of Antwerp. Belgium, 1998. V. 1. P. 340.

14. *Браницкий Г. А., Сташонок В. Д., Сергеева О. В., Свиридов В. В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1999. Т. 44, № 4. С. 1.

15. *Свиридов В. В., Браницкий Г. А.* // Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 153.

16. *Шевченко Г. П., Рахманов С. К.* // Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 166.

17. *Rogach A. L., Shevchenko G. P., Afanasyeva Z. M., Sviridov V. V.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 8129.

18. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.

19. *Козин Л. Ф.* Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев, 1989.

20. *Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А.* Теоретическая электрохимия. Л., 1981.

21. *Ragoisha G. A.* // Surface Science. 1995. V. 331–333. P. 300.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 621.357.7:621.315.21

Л. И. СТЕПАНОВА

ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА НЕПРОВОДЯЩИЕ ПОДЛОЖКИ

ВВЕДЕНИЕ

Процесс осаждения металлов на диэлектрики используется для их декоративной отделки, придания им тепло- и электропроводности, увеличения механической прочности и других функциональных свойств [1, 2]. К полезным свойствам металлизированных пластмасс относятся их небольшой вес, низкие температуры литья изделий, малое содержание дефицитных цветных металлов, повышенные в сравнении с изделиями из пластмасс свето- и износостойкость, уменьшенные газопроницаемость и горючесть [3–5]. Наносят металлические покрытия на диэлектрики либо путем вакуумного напыления, либо при осаждении из растворов, причем последний способ более универсален и может применяться для металлизации изделий сложной формы и при необходимости получения металлических покрытий с заданными функциональными свойствами. Увеличение объема использования металлизированных диэлектриков позволит уменьшить потребление дефицитных для республики цветных металлов (медь, никель, хром, латунь, бронза и др.), снизить вес изделий (металлизированные пластмассовые детали в 2,5–3,0 раза легче аналогичных деталей из алюминия и более чем в 9 раз – из других металлов), уменьшить энергоемкость их изготовления.

Широкое распространение процессов металлизации пластмасс с использованием водных растворов, в том числе и селективное осаждение металла не на всю поверхность, а только на требуемые участки, тормозится из-за трудностей обеспечения хорошей адгезии осаждаемых покрытий и рисунков, управления их морфологией и структурой, варьирования физико-механических свойств, определяемых в свою очередь структурой и составом пленок. Выявление возможности управления составом, структурой и свойствами пленок металлов, сплавов и композитов при осаждении из растворов представляет собой крайне сложную физико-химическую задачу, поскольку процессы их получения многостадийны и включают: подготовку поверхности диэлектрика (очистка, создание определенного рельефа поверхности и модифицирование ее химической природы); нанесение катализатора (активация путем последовательной обработки в растворах, содержащих чаще всего соединения таких металлов, как Pd и Sn); осаждение из раствора тонкой пленки металла химическим путем, ее доращивание до требуе-

мой толщины химическим или электрохимическим путем. Каждая стадия вносит свой вклад в конечный результат, и важным является определение оптимальных условий их проведения и нахождение оптимальных вариантов сочетания этих стадий процесса металлизации друг с другом.

Исследования процесса нанесения металлических пленок на непроводящие подложки являются логическим продолжением начатых в конце 60-х гг. на кафедре неорганической химии БГУ исследований фотографического процесса с несеребряным физическим проявлением [2, 6, 7], выявивших принципиальную возможность фотоселективного осаждения некоторых металлов (преимущественно меди и никеля) не только в виде наноструктур, образующих фотографическое изображение, но и в виде металлических рисунков заданной геометрической конфигурации на различных непроводящих подложках. Впоследствии наряду с продолжением исследований в указанном направлении стали развиваться исследования процессов неселективного формирования пленок металлов на непроводящих поверхностях, содержащих частицы катализатора или реагенты, способные инициировать химическое или электрохимическое осаждение металла.

В данном обзоре обобщаются результаты исследований, выполненных в течение ряда лет под руководством и с участием его автора, в области бессеребряной фотографии и селективного и неселективного осаждения металлов, сплавов и композитов на непроводящие подложки. Основной акцент в этих исследованиях был направлен на разработку принципов получения фотографических изображений на медьсодержащих фотослоях с бессеребряным проявлением, а на их основе – нетрадиционных способов активирования поверхности диэлектрических подложек перед осаждением металлов, а также на выявление возможности управления составом, структурой и свойствами пленок металлов, сплавов и композитов при их осаждении из растворов. В цитируемом списке литературы приводятся только основные, наиболее важные ссылки на статьи и авторские свидетельства, тезисы докладов практически не упоминаются. Более подробно обсуждаются полученные ранее и во многом переосмысленные к настоящему времени материалы, опубликованные же в последние годы данные рассматриваются аннотационно.

ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФОТОСЛОЯХ

В работах, предшествовавших началу исследований автора данного обзора, было показано, что удобными светочувствительными системами для получения скрытого изображения из частиц палладия, платины, родия служат смеси соединений этих металлов с комплексным или некомплексным оксалатом железа (III) [8, 9], фотолиз которого в ультрафиолетовой области спектра приводит к образованию соединений двухвалентного железа. Было установлено, что важную роль в образовании скрытого палладиевого изображения играет процесс взаимодействия двухвалентного палладия с образовавшимся в результате фотолиза двухвалентным железом: $Pd^{2+} + 2Fe^{2+} \rightarrow Pd^{0} + 2Fe^{3+}$. В предположении, что соединения двухвалентного железа могут сходным образом реагировать с соединениями двухвалентной

26. Зак. 2459.

меди, и были разработаны принципы фотографического процесса на слоях, содержащих светочувствительную смесь соединений Cu(II) и оксалата железа $Fe_2(C_2O_4)_3$ или ферриоксалата аммония $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3$. Медьсодержащие фотослои (МФ) получались путем пропитки подложки светочувствительным составом или полива этого состава, распределенного в связующем, на подложку. Сухие или влажные фотослои экспонировались ультрафиолетом и проявлялись в медно-формальдегидном проявителе [10–12]. Было показано, что процесс образования фотографического изображения протекает через стадию формирования скрытого медного изображения, причем из двух возможных процессов восстановления ионов меди до металлической меди (фотопереноса электрона от лиганда – оксалат-иона к иону меди или взаимодействия ионов Cu^{2+} с ионами Fe^{2+}) превалирует второй процесс, аналогичный приведенному выше для восстановления ионов палладия. Для систем $Cu^0/Cu^+/Cu^{2+}$ и Fe^{2+}/Fe^{3+} характерны следующие окислительно-восстановительные потенциалы [13]: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ (E_0 = 0,771 В); $Cu^0 \rightarrow Cu^+ + e$ (E_0 = 0,521 В); $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e$ (E_0 = 0,153 В). Из этого следует, что в обычных условиях ионы Fe(II) являются слабым восстановителем для ионов Cu(II). Однако в щелочной среде редокс-потенциалы изменяются: $Fe(OH)_2 + OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + e$ (E_0 = –0,56 В); $Cu^0 + OH^- \rightarrow Cu_2O + 1/2\,H_2O + e$ (E_0 = –0,358 В); $Cu^+ + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 + e$ (E_0 = –0,008 В), т. е. в этих условиях Fe(II) способно восстанавливать Cu(II) и Cu(I) до металлической меди. Восстановительные свойства Fe(II) существенно увеличиваются, начиная с тех значений pH, при которых происходит гидролиз Fe(III) до $Fe(OH)_3$, поэтому восстановление Cu(II) двухвалентным железом становится термодинамически возможным уже в нейтральной и даже слабокислой среде, начиная с pH = 3 [14]. Реакция восстановления ионов Cu(II) ионами Fe(II) до металлической меди протекает в две стадии, сначала до Cu(I), затем до Cu(0). Эта реакция является обратимой, равновесие смещается в сторону восстановленных форм меди в присутствии хлорид-ионов и некоторых других лигандов. Таким образом, ясно, что, создав подходящие условия, можно использовать Fe(II) для восстановления Cu(II) до Cu(0).

Детальное исследование свойств МФ показало, что скорость образования скрытого изображения зависит от соотношения компонентов в светочувствительной композиции, степени увлажненности фотослоев, спектрального состава источника облучения и длительности экспонирования. Исследование факторов, влияющих на светочувствительность МФ, позволило установить, что максимальную светочувствительность проявляют фотослои, содержащие соль меди в концентрации в 50–100 раз меньшей, чем концентрация оксалата железа (рис. 1). Падение светочувствительности при содержании соли меди выше оптимальной можно связать с возрастающей гетерогенностью системы по мере увеличения концентрации соли меди, затрудняющей реакцию между ионами двухвалентных железа и меди. Поскольку эта окислительно-восстановительная реакция является, как отмечалось выше, двухэлектронной, то в результате ее протекания может образоваться как металлическая, так и одновалентная медь. По данным работы [14], количественно эта реакция протекает только при высоких pH, поэтому введение операции обработки экпонированных медьсодержащих фотослоев в растворе щелочи приводит к росту их светочувствительности. Дальнейшее возрастание светочувстви-

тельности МФ происходит при дополнительном введении в щелочной раствор восстановителя (формальдегида), способствующего переводу значительной части нестабильных и способных растворяться в растворе для химического осаждения меди ионов Cu(I) в металлическую медь (рис. 1).

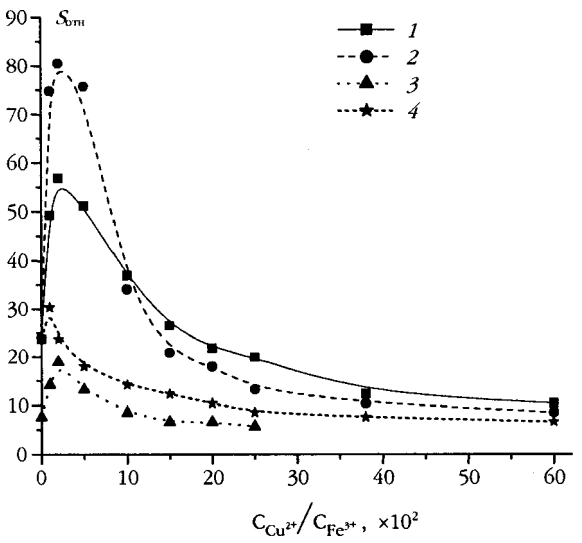


Рис. 1. Зависимость относительной светочувствительности медьсодержащих фотографических слоев на основе $Fe_2(C_2O_4)_3$ (*1, 2*) и $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3$ (*3, 4*) от соотношения концентраций солей меди (II) и железа (III). *2, 4* – проявление после усиливающей промывки в щелочном растворе формальдегида

Исследование фотолиза водных растворов хелатного комплекса $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ и поликристаллических образцов ферриоксалатов, проведенное с целью выяснения механизма формирования скрытого изображения в МФ на основе оксалатов железа, показало, что в случае водных растворов продуктами фотопревращений являются $[Fe(II)(C_2O_4)_2]^{2-}$, $(C_2O_4)^{2-}$ и CO_2. ЯГР-спектрометрическое, ИК-спектроскопическое и масспектрометрическое исследование продуктов твердофазного фотопревращения ферриоксалата щелочного металла позволило установить наличие двух основных продуктов, являющихся соединениями высокоспинового октаэдрически координированного Fe(II), идентифицированных как *транс-* и *цис-*$Me[Fe(II)(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$. Образовавшиеся в результате твердофазного фотолиза соединения двухвалентного железа при хранении претерпевают дальнейшие изменения, вызванные склонностью системы $Fe(II)–(C_2O_4)^{2-}$ к образованию мостиков $(C_2O_4)^{2-}–Fe(II)–(C_2O_4)^{2-}$ вследствие затруднения процесса отщепления образовавшегося при поглощении кванта света ион-радикала $C_2O_4^{-\cdot}$ от комплексного иона с заменой его на молекулу воды, как это происходит при фотолизе водных растворов. Такой процесс сопровождается удалением воды из первой координационной сферы Fe(II), в результате чего формируется трехмерная полимерная структура состава $(Me[Fe(II)(C_2O_4)_2])_n$, а также выделяются оксалат и карбонат щелочного металла, CO_2 и CO [15, 16]. Отличие продуктов фотолиза водных растворов комплексных оксалатов железа и кристаллогидратов этих соединений связывалось с влиянием конкретной структуры кристалла на состав и структуру конечных продуктов фоторазложения. Отмечалось сходство в составе продуктов твердофазного фотолиза, радиолиза и термолиза комплексных оксалатов железа.

Все данные, касающиеся особенностей фотографического процесса на МФ, обобщены в кандидатской диссертации автора данной статьи [17].

ФОТОСЕЛЕКТИВНОЕ АКТИВИРОВАНИЕ СОЛЯМИ МЕДИ В ПРОЦЕССАХ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Разработанный вариант фотопроцесса на МФ с физическим бессеребряным проявлением позволял получать видимое изображение из меди. Исследование показало, что при использовании ряда специальных приемов подготовки подложки разработанные светочувствительные составы пригодны и для получения токопроводящих рисунков на поверхности некоторых диэлектриков [18]. Процесс избирательного осаждения металла на гидрофильные, способные к набуханию в водных растворах, подложки включает их обработку светочувствительным раствором, сушку, экспонирование источником ультрафиолетового излучения через специальный шаблон с целью создания каталитически активных центров на экспонировавшихся участках поверхности подложки и химическое осаждение меди. При необходимости получения толстых слоев в процессе химического осаждения меди формируется токопроводящая пленка меди, доращиваемая затем электрохимически до требуемой толщины. Возможность осаждения толстых слоев меди в значительной мере зависит от природы и морфологии поверхности используемой подложки. Если на ткани, бумаге, целлофане, картоне удается формировать медные рисунки с высокой адгезией при толщине 70–100 мкм, то на полимерных или керамических гидрофобных подложках даже после гидрофилизации поверхности хорошо связаны с подложкой только тонкие (до нескольких мкм) медные рисунки, более же толстые рисунки отслаиваются от поверхности диэлектрика. Позднее было показано [19], что для достижения высокой силы сцепления на границе металл–полимер необходимо создание при подготовке поверхности диэлектрика вполне определенного достаточно развитого микрорельефа поверхности и наличие на ней функциональных групп, способных к взаимодействию с ионами металлов. По оценке авторов цитируемой работы, основная величина адгезионной прочности в системе стеклотекстолит – пленка меди приходится на долю механической составляющей, и лишь около 4–5 % измеряемой величины адгезии – на физико-химическую.

Основные принципы фотоселективной металлизации, в том числе и с использованием медьсодержащих светочувствительных композиций, описаны в работах [20–22]. Отметим, что принципиально все используемые в бессеребряной фотографии светочувствительные системы, в которых при экспонировании формируются каталитически активные частицы металлов, могут быть использованы для фотохимической активации подложки. Однако реальные возможности многих систем ограничены. Качество получаемых медных рисунков зависит не столько от природы каталитически активных центров, сколько от размеров и характера их распределения по поверхности подложки, химической стойкости в растворах для химического осаждения металлов, возможности катализировать выделение металла на неэкспонировавшихся участках (селективность осаждения). Оптимальные результаты позволяют получать лишь те активаторы, мелкие (менее 10–20 нм) частицы которых при достаточно высокой концентрации (более 1000 мкм$^{-2}$) равномерно и в один ярус распределены по поверхности диэлектрика [23].

НЕСЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ

Активация подложек обязательна при металлизации диэлектриков, поскольку поверхность последних каталитически неактивна в реакциях химического восстановления. Для активации поверхности диэлектриков чаще всего используют палладий. Частицы палладия каталитически активны по отношению практически ко всем реакциям ХОМ (химического осаждения металлов). Неблагородные металлы инициируют, как правило, лишь осаждение меди. Другие благородные металлы, например серебро, платина, родий, также уступают палладию по каталитической активности. Для активирования поверхности диэлектриков предлагаются коллоидные растворы неблагородных металлов (медь, никель, кобальт, железо) [24–26] или гидроксидов неблагородных металлов [27]; активирующие системы на основе соединений Cu(I) или смеси соединений Cu(I) и Cu(II) [28–30] в водной, водно-органической или органической средах с последующим восстановлением; токопроводящие сульфиды [31–35], позволяющие при послойном многократном нанесении на поверхность активируемого диэлектрика сульфида Cu(I)–Cu(II) сформировать токопроводящий слой, инициирующий электрохимическое осаждение никеля; водные, водно-органические или органические растворы борогидрида натрия [36–38]; токопроводящие полимеры [39]; гипофосфит меди, при термическом разложении тонких пленок которого формируются каталитически активные медные центры, а при термическом разложении толстых пленок – токопроводящий слой из частиц меди и других продуктов термолиза, инициирующий электроосаждение меди [40–45]. Все перечисленные системы наряду с достоинствами имеют и определенные недостатки, связанные либо с дефицитностью и высокой стоимостью используемых реактивов, либо с недостаточной технологичностью, что не позволяет считать проблему замены палладия полностью решенной.

Установленная при исследовании фотопроцесса на медьсодержащих фотослоях возможность использования фотогенерируемых ионов двухвалентного железа в качестве восстановителя-сенсибилизатора ионов меди позволила обосновать принципы неизбирательного активирования поверхности диэлектрических подложек медьсодержащими композициями. Метод основан на использовании активирующих растворов, содержащих соли Fe(II) и Cu(II), совмещаемых в кислом растворе при pH = 2 [46, 47]. В этих условиях окислительно-восстановительная реакция не идет. Обработанный в активирующем растворе диэлектрик высушивается и переносится в раствор с высоким pH: в результате протекает реакция $Cu^{2+} + 2Fe^{2+} \xrightarrow{OH^-} Cu^0 + 2Fe^{3+}$. Для смещения равновесия реакции вправо в щелочной раствор добавляется формальдегид. Сформировавшиеся частицы меди катализируют процесс восстановления ионов меди из растворов химического осаждения этого металла. При использовании указанного способа активирования наряду с восстановленными формами меди на поверхности активированного и высушенного образца, помещенного в щелочной раствор формальдегида, выделяются оксидно-гидроксидные соединения железа, состав которых определяется соотношением концентраций солей железа и меди в активирующем растворе. Установлено, что при мольном соотношении концентраций солей Fe(II) и Cu(II) в активирующем

растворе от 10 до 5 (концентрация Fe(II) постоянна) образуется магнетит Fe_3O_4, при большей концентрации соли меди – гематит Fe_2O_3 [48]. Методом рентгенофазового анализа показано, что в первом случае ионы меди восстанавливаются до металла, а во втором – до оксида Cu(I), откуда следует, что для успешного осуществления процесса металлизации концентрация соли железа в активирующем растворе должна значительно превышать концентрацию соли меди. Повысить концентрацию частиц активатора и уменьшить их размеры удается при введении в активирующий раствор небольших количеств водорастворимого полимера, замедляющего процесс кристаллообразования при сушке [49].

В последние годы с участием автора обзора [48] разработан вариант беспалладиевого активирования, предусматривающий образование на поверхности диэлектрика в результате процессов гидролиза (из аммиаката меди), высаливания (из раствора солей меди органических кислот в органическом растворителе) или сушки (из раствора хлорида меди в органическом растворителе) микрокристаллов соединений меди с их последующим восстановлением до металла. Наиболее подходящим восстановителем соединений меди в таких вариантах активирования является борогидрид натрия (E_0 = –1,37 В).

Рассмотренные способы активирования поверхности диэлектрика предполагают использование для нанесения пленки металла раствора химического осаждения меди, а при необходимости получения толстых пленок металла – доращивание тонкой токопроводящей пленки меди электрохимическим путем. Перечисляя известные из литературы варианты беспалладиевого активирования, мы отмечали, что существуют способы активирования поверхности диэлектрика, которые позволяют в дальнейшем проводить прямое электрохимическое осаждение металла (варианты активирования гипофосфитом меди, токопроводящими полимерами, пленками нестехиометрического сульфида меди). Токопроводящие пленки нестехиометрического сульфида меди Cu_xS (НСМ) используются в процессах металлизации диэлектриков для прямого осаждения никеля из электролитов никелирования. Наибольшую проводимость имеют сульфидные слои, состав которых близок к CuS. С участием автора обзора разработан вариант сульфидного активирования, позволяющий повысить равномерность пленки НСМ и снизить ее электросопротивление [50]. К настоящему времени установлено, что пленки НСМ стимулируют процесс выделения тех металлов, восстановление которых происходит с большим перенапряжением (Ni, Fe, Co). Выделение же меди из наиболее распространенных электролитов по слою НСМ в виде компактной пленки, как правило, не наблюдается. Сопоставление поляризационных кривых (ПК) процессов восстановления НСМ в среде различных электролитов в отсутствие в них ионов меди и катодного восстановления ионов меди [51] показывает, что только в ферроцианидном электролите обе кривые находятся в одной области потенциалов (–1,4÷–1,8 В, см. рис. 2), что свидетельствует о параллельном протекании указанных процессов. Именно в этом случае создаются условия для формирования компактных медных пленок из электролита меднения. В других использовавшихся растворах катодное восстановление меди происходит при значительно более низких потенциалах, чем процесс восстановления НСМ, что не позволяет осаждать медь непосредственно по слою НСМ. Поскольку потенциалы названных процессов восстановления близ-

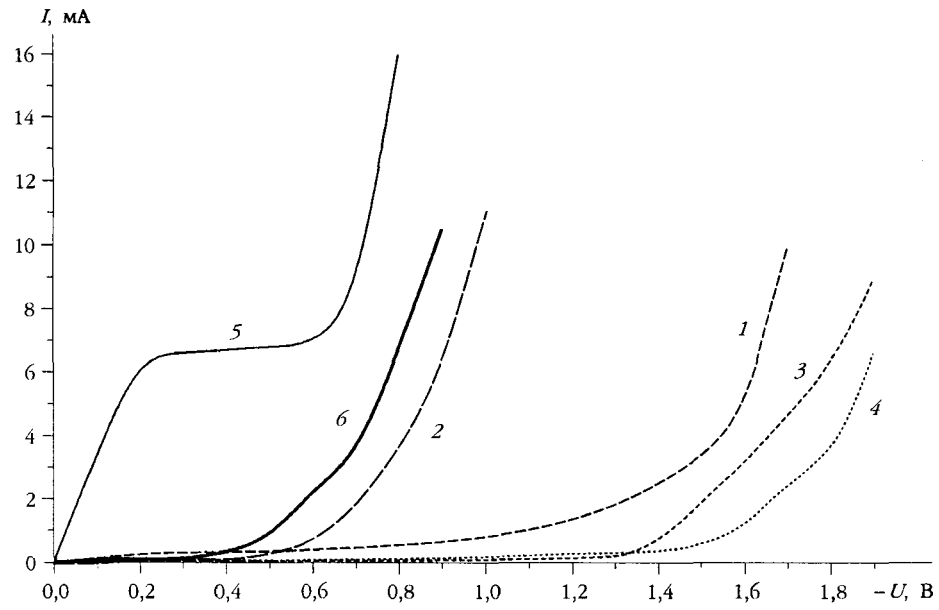


Рис. 2. Катодные ПК процесса восстановления НСМ (*1–3*) и ионов меди (*4–6*) в среде различных электролитов: *1, 4* – ферроцианидный, *2, 5* – фторборатный, *3, 6* – этилендиаминовый электролиты

ки только в том случае, когда ионы меди в электролите связаны в очень прочный комплекс (pK ферроцианидного комплекса меди – 34), ясно, что чем ниже концентрация свободных ионов меди в растворе, тем более вероятен процесс электрохимического осаждения меди по слою НСМ [51].

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

В процессах селективного и неселективного осаждения металлов вслед за операцией активирования обычно следует операция химического осаждения металлов, условия проведения которой во многом определяют качество формируемых пленок и покрытий. При формировании пленок индивидуальных металлов их свойства определяются концентрацией в электролите основных компонентов, природой лиганда, температурой и pH, наличием в растворе стабилизирующих веществ и соединений, модифицирующих свойства пленок. Результаты исследований с участием автора обзора и литературные данные по этому вопросу обобщены автором обзора в разд. 3 монографии [2] и достаточно подробно проиллюстрированы при исследовании процесса химического осаждения меди в совместных работах с Т. И. Бодрых [52–57]. Исследования трилонатного раствора химического осаждения меди, пригодного для получения толстых (до 30–40 мкм) слоев этого металла, стабилизированного солью тяжелого металла и феррицианидом калия [52–54], показали, что при целенаправленном воздействии на скорости отдельных стадий роста металлической пленки (зародышеобразование, рост зародышей,

сращивание зерен металла, рекристаллизация) можно регулировать структуру и, следовательно, свойства получаемых медных пленок. Установлено, что пленки меди с требуемыми параметрами формируются при вполне определенной скорости реакции, которая достигается путем варьирования природы и концентрации лиганда, концентрации восстанавливаемых ионов, введением специальных добавок, изменением температуры и pH [53, 55, 56]. В более поздней публикации [57] обобщены данные о закономерностях формирования пленок меди из медно-формальдегидных растворов.

Одной из наиболее важных характеристик медных пленок является их пластичность, определяющая способность выдерживать многократные перепайки. В работах [53, 55] было показано, что при химическом осаждении пластичным медным пленкам соответствуют достаточно большие размеры зерен и областей когерентного рассеяния (до 200 нм), а также небольшие микроискажения кристаллической решетки. Однако подчеркивалось, что эти выводы справедливы лишь в отношении образцов, сходных по степени наводораживания, наличию примесей и другим факторам, влияющим на пластичность. Анализ данных о степени наводораживания и пластичности медных пленок, полученных из растворов в присутствии различных добавок, показывает, что пленки меди, как правило, характеризуются малым уровнем наводораживания (в пределах 40–150 ppm). При прочих равных условиях содержание водорода в получаемых пленках меди тем ниже, чем ниже скорость процесса осаждения, что объясняется как меньшей интенсивностью генерирования водорода при малых скоростях процесса, так и возможностью достаточно полной десорбции образовавшегося в этих условиях газа. Однако в присутствии добавок полипропиленгликоля или 2,2'-дипиридила пленки с малым содержанием водорода формируются и при достаточно высоких скоростях процесса. Как правило, пленки с меньшим содержанием водорода более пластичны, однако полной корреляции между степенью наводораживания и относительным удлинением нет. По-видимому, этот параметр все же в большей мере определяется структурой осаждаемой медной пленки: размерами ее зерен, плотностью их упаковки, а также наличием структурных дефектов и примесей.

Рассмотренный раствор химического осаждения меди при условии его корректировки является раствором многократного использования. С увеличением длительности эксплуатации в нем, как и в любом растворе для осаждения металлов, накапливаются вторичные продукты, продукты побочных реакций, ионы SO_4^{2-}, Na^+, вводимые в раствор при корректировке по ионам меди и щелочи. Накопление указанных продуктов приводит к увеличению плотности раствора и сказывается на свойствах осаждающихся пленок. В работе [56] обсуждается влияние длительности эксплуатации раствора на физико-механические свойства формируемых из него пленок.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

Одним из эффективных путей воздействия на структуру и свойства химически осажденных пленок металлов является их легирование другим металлом. Первые

данные о существенном влиянии второго металла, соосаждающегося с основным металлом в процессе совместного химического восстановления, были получены в работах по стабилизации проявленных МФ изображений, выполнявшихся при участии автора обзора [58–60]. Было показано, что если в тартратно-формальдегидный раствор медного физического проявителя вводить соли кадмия, никеля или кобальта (при этом осаждаются равновесные твердые растворы, содержащие не более 1 ат. % никеля, 3 ат. % кобальта, и пересыщенные твердые растворы Cu–Cd, содержащие до 30 ат. % кадмия), то можно воздействовать как на скорость формирования проявленного изображения, так и на скорость его окисления. Наиболее эффективной легирующей добавкой являлась соль кадмия: при мольном соотношении концентраций солей кадмия и меди в растворе 1:(6–10) светочувствительность медьсодержащих фотослоев возрастала на порядок в сравнении с фотослоями, проявленными в отсутствие соли кадмия в растворе, сохранность же изображений из сплава приближалась к сохранности серебряных изображений в стандартных галогенидсеребряных фотослоях. Причина существенного возрастания скорости проявления и светочувствительности фотослоев связывалась с изменением состояния поверхности растущей частицы металла за счет соосаждения кадмия с медью, приводящего к росту каталитической активности этой частицы и соответственно увеличению скорости осаждения металла, что, в свою очередь, приводит к усилению тех малых частиц скрытого изображения, которые при меньших скоростях проявления успевают раствориться. Резкое же возрастание стабильности проявленного медно-кадмиевого изображения в сравнении с медным объясняется возможностью накопления в начальный период окисления сплава пассивирующей плотной пленки оксида кадмия, препятствующей дальнейшему протеканию коррозионного процесса. Следует отметить, что кадмий является каталитическим ядом в процессах химического восстановления формальдегидом, поэтому заметное возрастание скорости осаждения в присутствии в растворе для химического осаждения меди ионов этого металла можно связать только с эффектами сплавообразования.

В дальнейшем исследование процессов формирования сплавов из растворов химического восстановления металлов было продолжено при изучении закономерностей химического осаждения сплава Cu-Ni-B из борогидридных электролитов совместно с Т. А. Шичковой [61–66]. Ионы меди и никеля достаточно легко восстанавливаются борогидридом в индивидуальном состоянии, при совместном же присутствии их ионов в цитратно-аммиачном растворе скорость осаждения сплава экстремально зависит от концентрации соли меди. Максимум скорости осаждения наблюдается при относительной концентрации соли меди, составляющей около 30–35 % от суммы молярных концентраций солей металлов (рис. 3). Характерно, что парциальная скорость восстановления каждого из металлов при осаждении сплава также экстремально зависит от концентрации их солей примерно с тем же положением максимума. Однако если скорость восстановления ионов меди в максимуме превышает скорость выделения индивидуальной меди в 70 раз, то для никеля такое увеличение составляет всего 2–3 раза. Это позволило прийти к выводу, что формируемый в результате процесса совместного восстановления продукт характеризуется повышенной каталитической активностью по

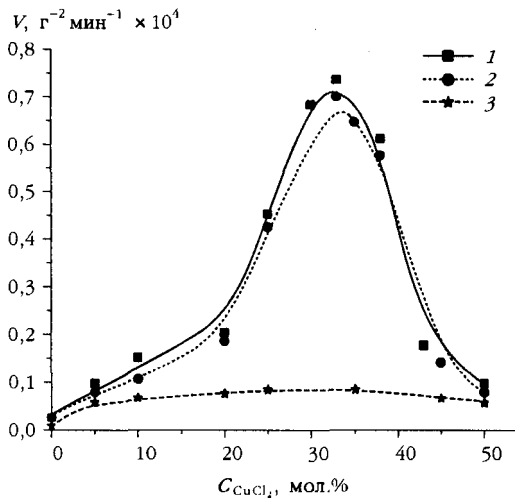


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения (*1* – сплава Cu-Ni-B, *2* – Cu, *3* – Ni) от содержания соли меди в растворе. Время осаждения 10 мин

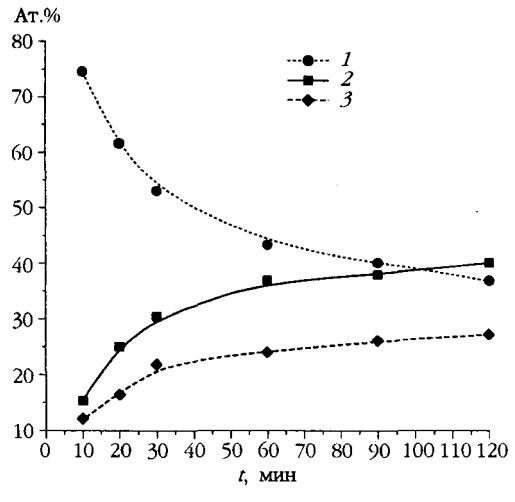


Рис. 4. Зависимость состава сплава Cu-Ni-B от длительности осаждения: *1* – Cu, *2* – Ni, *3* – B

отношению к реакции восстановления ионов Cu(II). Регулировать состав сплава можно, не только меняя соотношение концентраций солей восстанавливаемых металлов, но и при изменении температуры раствора, его pH, введении второго восстановителя (гипофосфита натрия), а также изменении лигандного состава электролита. Установлено, что в отсутствие в растворе ионов аммония продукт реакции содержит преимущественно медь. В присутствии же ионов аммония в растворе при прочих равных условиях осаждаются сплавы, содержащие заметные (15–20 ат. % и более) количества никеля. Поляризационные исследования показали, что в присутствии ионов аммония в растворе разряд ионов никеля протекает со значительно большей деполяризацией, чем ионов меди, в сравнении с процессами катодного восстановления ионов этих металлов из растворов в отсутствие в них ионов NH_4^+. Количественное содержание компонентов сплава изменяется с ростом толщины пленок (рис. 4), на скорость осаждения и состав сплавов Cu-Ni влияет и природа каталитически активных центров, инициирующих реакцию химического восстановления: при сравнении палладиевых и серебряных центров, сформированных одинаковым способом, установлено, что во втором случае скорость процесса осаждения ниже, а содержание никеля и бора всегда выше.

Согласно диаграмме состояний медь и никель неограниченно взаимно растворимы друг в друге, поэтому можно было ожидать формирования твердых растворов при любом соотношении металлов в сплавах. Однако исследование фазового состава сплавов с различным содержанием компонентов показало, что они представляют собой твердый раствор меди и бора в никеле (I) только при содержании меди 7 ат. % (14,5 ат. % B), при концентрации же меди 16,5 ат. % (13,0 ат. % B) пленки наряду с I содержат второй твердый раствор (II) на основе меди. При дальнейшем возрастании содержания меди в сплавах до 40,0 ат. % наряду с I пленки содержат фазу металлической меди, а выше 48,0 ат. %, фаза I исчезает и

пленки содержат только металлическую медь и оксид меди. Пленки с концентрацией меди 67,5 ат. % состоят из оксида меди, в отсутствие ионов никеля в растворе продукт восстановления включает оксид и гидроксид меди [67]. Появление оксидно-гидроксидных соединений меди в составе пленок можно связать с известной из литературы [68] возможностью протекания восстановления ионов меди борогидридом натрия при их высокой концентрации и в присутствии ионов аммония по химическому механизму с образованием гидрида меди. В последующем это нестабильное соединение разлагается на водород и дисперсную медь, легко окисляющуюся при контакте с водой. Сложное фазовое строение сплавов Cu-Ni-B обусловливало и специфический характер термостимулируемых структурно-фазовых превращений этих сплавов, приводящих к формированию в результате прогрева твердого раствора меди в никеле и боридов никеля Ni_3B и Ni_2B (содержание меди 7,5, бора 14,5 ат. %), двух твердых растворов и боридов никеля (содержание меди 16,5, бора 13,0 ат. %) и твердого раствора Cu-Ni с параметром решетки, соответствующим равновесному твердому раствору (содержание меди 40,0, бора 6,0 ат. %) [69].

Опыт исследований автора данного обзора в области химического осаждения сплавов был подытожен в разд. 5 монографии [2]. Анализ имеющихся данных позволил прийти к выводу, что низкая температура, при которой протекает процесс совместного восстановления в случае использования в качестве электролитов водных растворов солей восстанавливаемых металлов, способствует образованию продуктов с высокой степенью однородности взаимного распределения отдельных соосаждаемых компонентов. Это может приводить к образованию интерметаллических соединений и твердых растворов как равновесного, так и неравновесного составов, в том числе пересыщенных твердых растворов и гетерогенных систем, состоящих из отличающихся по составу зерен. Пленки сплавов, полученные таким образом (их можно относить к разряду неметаллургических сплавов), существенно отличаются по структуре и свойствам от тех пленок, которые формируются с использованием высокотемпературных процессов. Следует отметить, что осажденные из водных растворов сплавы отличаются от металлургических тем, что они, как правило, относятся к разряду наноструктурированных систем, т. е. состоят из кристаллических или некристаллических зерен нанометрового размера.

Закономерности протекания процессов совместного восстановления ионов двух металлов из растворов определяются большим числом факторов: соотношением концентраций солей восстанавливаемых металлов, природой и концентрацией лиганда, природой и концентрацией восстановителя, pH раствора, его температурой, условиями перемешивания и т. п. Варьируя указанные параметры, можно изменять как термодинамические (редокс-потенциал), так и кинетические (скорость разряда комплексных ионов) условия процессов восстановления каждого из ионов, что в свою очередь изменяет количественный и фазовый состав получаемых сплавов и соответственно их свойства.

Процессы совместного химического восстановления ионов двух металлов условно можно разделить на три большие группы: процессы совместного восстановления металлов, ионы которых могут восстанавливаться данным восстановите-

лем в индивидуальном состоянии; процессы совместного осаждения металлов, один из которых в индивидуальном виде из водных растворов не восстанавливается, и процессы совместного восстановления ионов двух металлов, один из которых является каталитическим ядом, т. е. не только не восстанавливается данным восстановителем, но при попытке индивидуального восстановления ингибирует процесс. Примером сплавов первой группы является описанный выше сплав Cu-Ni-B. Заметим, что, несмотря на возможность как раздельного, так и совместного восстановления указанных ионов и полную взаимную растворимость меди и никеля, свежеосажденных сплавов, соответствующих диаграмме состояния, нам получить не удалось, и лишь в одном случае в результате термообработки формировался твердый раствор с параметрами решетки, близкими к равновесному. При исследовании сплава Cu-Cd, относящегося к сплавам третьей группы, нами обнаружено, что кадмий, являющийся каталитическим ядом в процессах восстановления формальдегидом, образует пересыщенный твердый раствор с медью, обладающий более высокой каталитической активностью, чем медь в отсутствие в ней растворенного кадмия. Примером сплавов второй группы могут служить исследовавшиеся при участии автора обзора химически осаждаемые из цитратно-гипофосфитных растворов сплавы Ni-W-P и Ni-Mo-P, подробно описанные в работах последних лет [70–74], поэтому детально на них мы останавливаться не будем. Отметим только, что, как и в случае других исследовавшихся нами химически осажденных сплавов, введение в раствор соли вольфрама и его включение в состав сплава существенно влияет на структуру продукта восстановления, размер зерна сплава и содержание третьего (неметаллического) компонента сплава (в цитируемом случае – фосфора) и, как результат, на свойства металлической пленки.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

При необходимости нанесения на поверхность диэлектриков достаточно толстых металлических пленок тонкие затравочные пленки металла, полученные на активированных подложках, доращиваются электрохимическим путем. Процессы электрохимического осаждения металлов из растворов, как правило, протекают со значительно более высокими скоростями, чем процессы химического осаждения, что является их преимуществом. В то же время эти процессы не всегда применимы, например, их применение ограничено при осаждении на изделия сложной геометрической формы из-за малой рассеивающей способности. Поэтому исследователям, занимающимся нанесением пленок металлов на диэлектрики, в равной мере необходима информация о закономерностях протекания как химического, так и электрохимического осаждения из растворов. Возможность использования того или иного процесса определяется конкретными требованиями к изделию из металлизированного диэлектрика. Поэтому при участии автора обзора исследовались закономерности некоторых пока малоизученных процессов электрохимического осаждения, в частности, сплавов никеля с молибденом и вольфрамом, а также композитных пленок никель-оксид молибдена.

Процессы электрохимического осаждения сплавов из растворов во многом сходны с описанными выше процессами химического осаждения сплавов. Из дополнительных факторов, влияющих на состав, структуру и свойства катодного продукта, следует отметить значение плотности тока, при котором осуществляется процесс восстановления, и его полярности (униполярный, импульсный, биполярный токи), а также природы электродов, на поверхности которых осаждается электролитический сплав. В силу отсутствия восстановителя менее значимыми становятся каталитические эффекты, имеющие существенное значение в процессах химического осаждения. Из последнего факта следует, что при электрохимическом соосаждении металлов сплавы можно разбить на две большие группы: сплавы, формируемые из металлов, которые восстанавливаются индивидуально, и сплавы, один из компонентов которых восстанавливается, а второй не восстанавливается индивидуально. Исследовавшиеся нами сплавы никеля с вольфрамом или молибденом относятся именно к этой второй группе. Детально результаты исследования процессов формирования при электрохимическом восстановлении сплавов Ni-W и Ni-Mo, выполнявшиеся автором обзора совместно с О. Г. Пуровской, описаны в работах последних лет [74–84].

При сопоставлении закономерностей процессов электрохимического соосаждения вольфрама и молибдена с никелем показано, что введение в состав цитратных растворов соли молибдена понижает скорость осаждения сплавов в большей степени, чем соли вольфрама. Методом Оже-спектроскопии подтверждено наличие на растущей поверхности пленки (поли)-вольфраматов (молибдатов) никеля, состав которой отличается от состава более глубоко расположенных слоев сплава и зависит от состава раствора, в частности от природы и концентрации лиганда. Предельное содержание тугоплавкого металла в составе сплавов составляет 26–28 ат. % W и 33–34 ат. % Mo. Наряду с металлом в пленки сплавов могут включаться и оксиды вольфрама или молибдена. Основным фактором, способствующим включению оксидов в сплавы Ni-W, является отсутствие в растворе второго лиганда – ионов аммония: независимо от содержания соли вольфрама в электролите, плотности тока и pH в составе сплавов по данным Оже-спектроскопии фиксируются оксиды вольфрама. При осаждении сплавов Ni-Mo оксиды молибдена включаются в их состав не только в отсутствие ионов аммония в электролите, но и при их высокой концентрации (до 1 моль/л), а также при содержании соли молибдена в растворе выше некоторого критического, величина которого определяется концентрацией ионов аммония в растворе: чем последняя выше, тем при более низком содержании соли молибдена в электролите в составе сплавов при прочих равных условиях фиксируются оксиды молибдена.

При высокотемпературном прогреве электрохимически осажденных обогащенных вольфрамом сплавов Ni-W, наряду с обнаруженными в работах других авторов фазами, зафиксировано выделение фазы интерметаллида Ni_4W. Факт формирования этой фазы в сочетании с анализом значений параметров решетки твердого раствора Ni-W исходных и прогретых образцов позволил высказать предположение о микрогетерогенном распределении вольфрама в изученных сплавах. Осажденные из цитратных растворов сплавы Ni-W, содержащие оксиды, как до, так и после термообработки при 900 °C представляют собой кристаллические

однофазные твердые растворы вольфрама в никеле, параметр решетки которых занижен по сравнению с табличным для зафиксированного содержания вольфрама.

Содержащие до 25 ат. % Mo сплавы Ni-Mo, осажденные в присутствии ионов аммония (0,3 моль/л), являются кристаллическими твердыми растворами на основе никеля с параметром решетки a = 0,3538–0,3555 нм, при более высоком содержании молибдена (до 33 ат. %) – они рентгеноаморфны. Полученные в отсутствие в растворе ионов аммония или при концентрации последних 1 моль/л сплавы рентгеноаморфны во всем интервале концентраций в них молибдена. При термообработке обогащенных молибденом содержащих оксиды рентгеноаморфных сплавов Ni-Mo в них формируются два твердых раствора, параметр решетки одного из которых, в пределах ошибки, соответствует параметру решетки насыщенного твердого раствора Ni-Mo, а параметр решетки другого соответствует тем меньшему содержанию молибдена, чем больше в сплаве оксидов. Наряду с фазами твердых растворов в прогретых пленках фиксируются фаза оксида молибдена MoO_2, количество которой возрастает с ростом концентрации оксида в исходных сплавах, а также незначительные количества фаз металлического молибдена и интерметаллида типа фаз Лавеса [84].

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Модифицирование структуры твердых тел путем сочетания различных по природе компонентов – перспективный способ создания материалов с новыми свойствами, и композиционные электрохимические покрытия, представляющие собой металлическую матрицу с вкраплением мелкодисперсных частиц твердой фазы неорганического или органического происхождения [2, 85–87], являются примером таких материалов. Они сочетают свойства металла и дисперсной фазы и, как правило, характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, микротвердостью, повышенными износо- и жаропрочностью. Сведения о путях получения композиционных материалов «металл – неорганические дисперсные частицы» (оксиды, бориды, нитриды, карбиды, силициды, уголь, алмаз и др.) и их свойствах чаще всего носят рецептурный характер и не до конца систематизированы. Остается сложной и до конца не решенной и проблема синтеза частиц дисперсной фазы с регулируемыми размерами и свойствами. Несмотря на простоту синтеза и доступность исходных реагентов, до сих пор никто из исследователей не пытался использовать коллоидные растворы для получения нанодисперсных частиц оксида с целью их применения в качестве дисперсной фазы при формировании композитных пленок «металл – оксид металла» из растворов электрохимическим путем. Нет данных о том, каким путем можно стабилизировать частицы таких оксидов в составе многокомпонентных растворов, используемых для получения металлических пленок, сколько оксида может включиться в матрицу металла, как изменяются физико-механические свойства композитных металл-оксидных пленок в сравнении с пленками металла.

Совместно с Т. В. Мозолевской автором обзора показана возможность использования наноразмерных частиц оксида молибдена в процессах формирования композитных пленок «никель – оксид» и установлено, что такие композиционные материалы характеризуются повышенной износостойкостью. Большая часть полученных результатов только готовится к печати. Детально влияние способа синтеза гидратированного триоксида молибдена MoO_3 из раствора молибденовой кислоты на размер и морфологию его частиц, а также степень кристалличности будут рассмотрены в работе [88], данные же о закономерностях осаждения и износостойкости композитных пленок Ni-MoO_3 будут приведены в работе [89]. Установлено, что в составе электролита никелирования устойчивы только частицы оксида кристаллической структуры с минимальными размерами 60–120 нм. При их невысоком содержании в электролите (0,5–1,0 г/л) скорость формирования композитных пленок практически не отличается от скорости осаждения никеля, содержание оксида в продукте реакции достигает 4–6 масс. %, устойчивость таких пленок к износу заметно выше, чем у пленок никеля.

Возможность получения композитных пленок Ni-WO_3 и их повышенная в сравнении с пленками никеля износостойкость установлена в совместной работе автора обзора с Т. И. Бодрых. Однако эта система изучена менее детально и исследования продолжаются.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Понимание того, что каждая стадия процесса нанесения пленок металлов на поверхность диэлектриков вносит свой вклад в конечный результат и важным является определение оптимальных условий проведения этих стадий процесса металлизации и нахождение оптимальных вариантов их сочетания друг с другом, а также накопленный в процессе исследования опыт позволили при участии автора обзора разработать ряд вариантов технологических процессов, используемых на практике. Описанный ранее раствор толстослойного химического меднения успешно применяется в процессах металлизации отверстий печатных плат взамен двух растворов, используемых в традиционных схемах металлизации: раствора тонкослойного химического меднения и раствора электрохимического меднения. При тех же длительности процесса и толщине пленки меди снижается стоимость операции металлизации отверстий и уменьшается процент брака по причине точечных непрокрытий [52, 90]. Этот же раствор при условии более строгого контроля за составом оказался пригодным при создании вакуумноплотных медных токопроводов и СВЧ-трактов в сквозных отверстиях керамических подложек в процессах создания элементной базы интегральных микросхем [54–56, 91]. В последнем процессе для активирования стенок отверстий в керамике перед металлизацией использовались описанные в обзоре активирующие композиции на основе двухвалентных железа и меди, поскольку варианты палладиевого активирования оказались принципиально непригодными из-за осаждения металла не только внутри отверстий, но и по всей поверхности керамических подложек. Сочетание разных вариантов активирования поверхности пьезокерамики различ-

ной природы и химического и гальванического осаждения меди или никеля в последние годы привело к разработке процессов металлизации керамических резонаторов и датчиков ультразвуковых расходомеров, уже используемых на практике [92–96]. Внедрение таких процессов позволяет отказаться от нанесения на керамику металлических электродов путем вжигания серебросодержащих паст при сохранении электромеханических параметров металлизированной керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шалкаускас М., Вашкялис А.* Химическая металлизация пластмасс. Л., 1985.
2. *Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И.* Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.
3. *Margolis J.* // J. Plast. Industry. Trade. Technol. 1984. V. 29, № 3. P. 8–11.
4. *Nakamura Kenji* // J. Surf. Finish. Soc. Japan. 1991. V. 42, № 1. P. 33–38.
5. *Yadzima Syedzy* // Kagaku Gidzyutsu. Mol. 1984. V. 22. P. 21–26.
6. *Свиридов В. В.* Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242–305.
7. *Свиридов В. В.* // Успехи научной фотографии. 1982. Т. 21. С. 167.
8. *Луцкина Т. В., Свиридов В. В.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1973. № 3. С. 45.
9. *Рогач Л. П., Луцкина Т. В., Свиридов В. В. и др.* / Тез. докл. I Всесоюз. конф. по необычным и бессеребряным фотографическим процессам. Киев, 1972. С. 198–199.
10. А. с. СССР 390495. Степанова Л. И., Свиридов В. В., Браницкий Г. А. и др. // Бюл. изобретений. 1973. № 30. С. 157.
11. *Степанова Л. И., Свиридов В. В.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1974. № 3. С. 38.
12. *Свиридов В. В., Степанова Л. И., Кунцевич Н. И. и др.* / Докл. АН БССР. 1973. Т. 17, № 10. С. 924–926.
13. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М., 1979.
14. *Gerlach V., Kametani H., Pawlek H.* // Z. anorg. und allg. Chem. 1970. Bd. 378, № 1. S. 22–36.
15. *Савельев Г. Г., Медвинский А. А., Степанова Л. И. и др.* // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в тв. фазе. Черноголовка, 1973. С. 116–122.
16. *Savelyev G. G., Medvinski A. A., Stepanova L. I. et al.* // J. Solid State Chem. 1975. № 12. P. 92–101.
17. *Степанова Л. И.* Исследование фотографического процесса на медьсодержащих фотослоях с бессеребряным физическим проявлением. Мн., 1974.
18. *Свиридов В. В., Бобровская В. П., Степанова Л. И. и др.* // Защита металлов. 1977. № 5. С. 632–633.
19. *Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Степанова Л. И. и др.* // Деп. ВИНИТИ. № 2731-В 89. 14.03.89. Мн., 1989. 24 с.
20. *Sviridov V. V., Stepanova L. I., Vorobyova T. N., Sokolov V. G.* // The advancement of Imaging Science and Technology. Proc. of the Intern. Congr. of Photograph. Science, 1990 (ICPS'90), Oct. 15–19, 1990. Beijing, China. P. 226.
21. *Свиридов В. В., Степанова Л. И., Воробьева Т. Н.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. 1992. Т. 37, № 1. С. 81–92.
22. *Свиридов В. В.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ. Мн., 1998. С. 323–366.
23. *Воробьева Т. Н., Степанова Л. И., Рухля В. А.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Суздаль, 1984. С. 103–104.
24. Пат. США № 4338335, 1972; 4321274, 1982; 5009965, 1991.
25. Заявка Японии № 61–19783, 1986; 62–2900897, 1987.
26. Пат. США № 4322451, 4634619, 1987.

27. Пат. США № 4048354, 1977; 4167596, 1979; 4301190, 1981; 4269420, 1981.
28. Пат. США № 4384893, 1983.
29. А. с. СССР 1164311 // Бюл. изобретений. 1985. № 24.
30. *Баранаускас М. А., Жебраускас А. И., Прокопчик А. Ю.* // Деп. Лит. НИИНТИ № 1173 Ли-Д84. 19 с.
31. *Шатайте Я. И., Баранаускас М. А.* // Полимерные материалы и их исследования: Тез. докл. 18-й Респ. конф. Каунас, 1988. С. 37.
32. *Нарушкявичюс Л. А., Розовский Г. И.* // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1988. Т. 4 (167). С. 3.
33. *Нарушкявичюс Л. А., Розовский Г. И.* // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1988. Т. 2 (165). С. 7.
34. *Шатайте Я. И., Баранаускас М. А., Жебраускас А. И.* // Пластич. массы. 1989. № 2. С. 50–52.
35. *Юдина Т. Ф., Строгая Г. М. и др.* // Замена и снижение расходов дефицитных металлов в гальванотехнике: Материалы семин. М., 1983. С. 23–26.
36. *Пятачкова П. В., Юдина Т. Ф., Кривцов А. К.* // Гальванопластика в промышленности. М., 1985. С. 104–108.
37. *Юдина Т. Ф., Строгая Г. М., Кривцов А. К.* // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28, № 6. С. 70–72.
38. *Metzger W., Hupe J., Kronenberg W.* // Plat. Surface Finish. 1990. V. 77, № 2. P 28.
39. *Xiang Yang Zheng, Youzhen Ding, Lawrence A. Bottomly* // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. L226–L227.
40. А. с. СССР 921124, 921125, 921126, 921127 / Михайлов Ю. И., Маккаев А. М., Ломовский О. И., Болдырев В. В. // Бюл. изобретений. 1982. № 14.
41. *Маккаев А. М., Михайлов Ю. И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. Вып. 3, № 7. С. 50–53.
42. *Ломовский О. И., Король С. Т., Лушников А. Я.* // Там же. 1986. Вып. 3, № 21. С. 12.
43. *Лушников А. Я., Ломовский О. И.* // Там же. 1987. Вып. 3. С. 18–22.
44. *Зайкова Т. О., Ломовский О. И.* // Там же. 1987. Вып. 5, № 17. С. 136–138.
45. *Ломовский О. И., Ревзин Г. В., Болдырев В. В.* // Журн. ВХО им. Менделеева. 1991. Т. 36, № 3. С. 337–342.
46. А. с. СССР 647361 / Степанова Л. И., Бобровская В. П., Браницкий Г. А. // Бюл. изобретений. 1979. № 6.
47. *Степанова Л. И., Свиридов В. В. Браницкий Г. А.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 3. С. 663–665.
48. *Степанова Л. И., Азарко В. Н., Собаль Н. С.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер 2. 1997. № 1. С. 14–18.
49. А. с. СССР 1161590 / Степанова Л. И., Барковская Л. В., Бондаренко Л. В., Браницкий Г. А. // Бюл. изобретений. 1985. № 22.
50. Пат. РБ. 2292. 16.03.98 / Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Бодрых Т. И. и др.
51. *Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Пуровская О. Г.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2000. № 3. С. 95–100.
52. *Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Ярчак И. А. и др.* // Обмен производственно-техническим опытом. 1988. № 6. С. 22–23.
53. *Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Воробьева Т. Н., Ивашкевич Л. С.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1989. № 4. С. 86–91.
54. А. с. СССР 4781439 / Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Ковалева Л. С., Сажина Е. М. // Бюл. изобретений. 1992. № 10.
55. *Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Денщикова Л. И., Ковалева Л. С.* // Измерительная техника. 1991. № 12. С. 55–64.
56. *Степанова Л. И., Бодрых Т. И.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. 1, № 5–6. С. 33–37.

57. *Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Воробьева Т. Н. и др.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1995. № 1. С. 41–48.

58. А. с. СССР 555369 / Степанова Л. И., Ивановская М. И., Гаевская Т. В. и др. // Открытия. Изобретения. 1977. С. 27.

59. *Степанова Л. И., Ивановская М. И., Гаевская Т. В. и др.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1978. № 1. С. 3–6.

60. *Свиридов В. В., Ивановская М. И., Степанова Л. И.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. № 6. С. 408–411.

61. *Шичкова Т. А., Степанова Л. И., Свиридов В. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 2. С. 26–28.

62. *Шичкова Т. А., Свиридов В. В., Степанова Л. И.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 4. С. 48–52.

63. *Шичкова Т. А., Свиридов В. В., Степанова Л. И.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 1. С. 26–29.

64. *Шичкова Т. А., Свиридов В. В., Степанова Л. И., Аржанков В. И.* // Деп. ВИНИТИ № 6977 16.10.84. Мн., 1984. 24 с.

65. *Степанова Л. И., Шичкова Т. А., Пуровская О. Г.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1985. Т. 30, № 1. С. 20–23.

66. А. с. СССР 1479911 / Шичкова Т. А., Степанова Л. И., Гаевская Т. В. и др. // Бюл. изобретений. 1988. № 18.

67. *Шичкова Т. А., Степанова Л. И., Свиридов В. В.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 1. С. 31–35.

68. *Вашкялис А. Ю., Ячяускене Я. И.* // Тр. АН Лит. ССР. 1972. Сер. Б. Т. 4(71). С. 3.

69. *Степанова Л. И., Шичкова Т. А., Свиридов В. В.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 2. С. 19–26.

70. *Степанова Л. И., Барковская Л. В., Пуровская О. Г.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 1. С. 15–19.

71. *Stepanova L. I., Purovskaya O. G., Barkovskaya L. V.* // Metal Finish. 1995. № 1. P. 26.

72. *Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Свиридов В. В., Ивашкевич Л. С.* // Журн. прикл. хим. 1996. Т. 69, № 12. С. 1951–1956.

73. *Stepanova L. I., Bodrikh T. I., Sviridov V. V.* // Metal Finish. 2001. V. 99, № 1. P. 50–58.

74. *Степанова Л. И.* // Процессы и продукты электрохимического и химического осаждения никеля с вольфрамом и молибденом: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. академика М. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 207.

75. *Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Куликова О. Г.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 3. С. 19–25.

76. *Пуровская О. Г., Степанова Л. И., Ивашкевич Л. С., Свиридов В. В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. № 1. С. 24–31.

77. *Stepanova L. I., Purovskaya O. G., Sviridov V. V.* // The second Intern. Conf. Chemistry of Highly Organized Substances and Scientific Principles of Nanotechnology. St.-Petersbourg, June, 1998. P. 260.

78. *Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Свиридов В. В.* // Материалы. Технологии. Инструменты. 1998. № 3. С. 65–68.

79. *Stepanova L. I., Purovskaya O. G.* // Metal Finish. 1998. V. 96, № 11. P. 50–53.

80. *Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Свиридов В. В.* // Химия поверхности и нанотехнология: Тез. докл. 1-й Всерос. конф. Псков, 1999. С. 88.

81. *Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Азарко В. Н., Свиридов В. В.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 1. С. 38–43.

82. *Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Свиридов В. В.* // Гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. всерос. науч.-практ. конф. М., 1999. С. 110.

83. *Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Свиридов В. В.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 3, № 1. С. 61–66.

84. *Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Ивашкевич О. Г. и др.* // Металлы. 2001. № 2. С. 108.

85. *Сайфуллин Р. С.* Неорганические композиционные материалы. М., 1983.

86. *Сайфуллин Р. С.* Физико-химия неорганических, полимерных и композиционных материалов. М., 1990.

87. *Антропов Л. И., Лебединский Ю. М.* Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев, 1986.

88. *Мозолевская Т. В., Степанова Л. И.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук (в печати).

89. *Степанова Л. И., Мозолевская Т. В., Бодрых Т. И., Свиридов В. В.* // Докл. НАН Беларуси (в печати).

90. *Степанова Л. И., Бодрых Т. И. Ковалева Л. С.* // Совершенствование технологии гальванических покрытий: Тез. докл. VIII Всерос. совещ. Киров, 1991. С. 64

91. *Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Ковалева Л. С., Сажина Е. М.* // Актуальные проблемы технологии композиционных материалов и радиокомпонентов в микроэлектронных информационных системах: Тез. докл. 1-й Всесоюз. научн.-техн. конф. Ялта, 1990. С. 179.

92. *Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Бодрых Т. И. и др.* // Новые конкурентоспособные и прогрессивные технологии, машины и механизмы в условиях современного рынка: Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. Могилев, 2000. С 482.

93. *Бодрых Т. И., Степанова Л. И., Пуровская О. Г. и др.* // Новые материалы и технологии: Тез. докл. науч.-техн. конф. Мн., 1998. С. 135.

94. *Акимов А. И., Александренко В. Т., Степанова Л. И. и др.* // Новые материалы и технологии: Тез. докл. науч.-техн. конф. Мн., 1998. С. 118.

95. *Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Пуровская О. Г и др.* // Гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. М., 1999. С. 112.

96. *Степанова Л. И., Пуровская О. Г., Бодрых Т. И. и др.* // Тез. докл. VIII Междунар. конф. по физике и технологии тонких пленок ICPTTF-VIII. Ивано-Франковск, 2001. С. 223.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 621.357.7

Т. В. ГАЕВСКАЯ, Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ

УЧАСТИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ХИМИЧЕСКОМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

В данной статье рассмотрены результаты исследований, выполненных группой сотрудников под руководством одного из авторов статьи, по проблеме химического и электрохимического осаждения металлов (никеля, меди) с использованием водородсодержащих восстановителей – борогидрида натрия, диметиламинобората, гидразинбората, формальдегида. Эти исследования являются составной частью работ по осаждению тонких пленок металлов, изучению их структуры и свойств, выполняемых в научном коллективе лаборатории химии тонких пленок НИИ физико-химических проблем и кафедры неорганической химии. Результаты исследований, которые будут рассмотрены ниже, проливают свет на две важные проблемы. Во-первых, на закономерности и механизм практически не изученных начальных стадий реакций с участием водородсодержащих восстановителей, приводящих к образованию металлических частиц никеля и меди, что в конечном итоге определяет особенности структуры и свойства как порошкообразных продуктов восстановления, так и пленок, которые могут формироваться на различных подложках. Во-вторых, в статье анализируются особенности формирования, структура и свойства тонких пленок – продуктов совместного осаждения никеля и бора, протекающего при использовании в качестве восстановителя целого класса водородсодержащих соединений бора. Эти соединения могут участвовать не только в реакции собственно химического восстановления, но и в электрохимическом процессе восстановления, который сопровождается параллельно протекающей каталитической реакцией разложения борсодержащих соединений.

1. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

Растворы химического осаждения, содержащие ионы металла и восстановитель, термодинамически неустойчивы и для них характерно, что наряду с протеканием реакции каталитического восстановления на активированной подложке происходит самопроизвольное восстановление ионов металлов борогидридом, формальдегидом, гипофосфитом в обьеме раствора с образованием металлических частиц коллоидных размеров [1, 2]. Процесс восстановления ионов металлов (никеля, меди) перечисленными восстановителями можно представить в виде сле-

дующих последовательных стадий: образование отдельных атомов или кластеров частично восстановленного металла; формирование устойчивых зародышей, которое завершается в момент, соответствующий окончанию индукционного периода; рост металлических зародышей. Начальная стадия процесса возникновения твердой фазы кинетически заторможена. Величина индукционного периода появления частиц, о чем свидетельствуют полученные впервые данные поточно-ультрамикроскопического исследования [2–5], позволяющего в любой промежуток времени зафиксировать абсолютную концентрацию частиц металла в объеме раствора, зависит от природы восстановителя и металла и растет в ряду гидразинборан, борогидрид, диметиламиноборан при восстановлении ионов никеля и в ряду борогидрид, формальдегид – при восстановлении ионов меди (рис. 1).

Резкое увеличение скорости восстановления ионов никеля и меди после окончания индукционного периода происходит за счет одновременно протекающего процесса возникновения новых и роста ранее возникших частиц металла. Абсолютное количество частиц, образующихся в единице объема раствора, и скорость их накопления значительно выше при восстановлении никеля гидразинбораном и борогидридом по сравнению с восстановлением диметиламинобораном и при восстановлении меди борогидридом, по сравнению с восстановлением формальдегидом (рис. 1) Электронно-микроскопическое исследование начальных стадий образования и роста частиц твердой фазы с использованием метода замораживания растворов показало, что видимые в ЭМ частицы (размером более 1 нм) появляются в растворе в момент окончания индукционного периода [5, 6]. В дальнейшем эти частицы растут и возникают новые. Средний размер частиц, возникающих после индукционного периода, при восстановлении никеля борогидридом составляет 5–8 нм, меди борогидридом – 3–5 нм, меди – формальдегидом 9–15 нм, по истечении 10–15 мин их размер возрастает соответственно до 10–15, 6–10, 25–45 нм. Однако вместо равновероятно возникших и равномерно распределенных частиц металла сферической формы, как это наблюдается на начальных стадиях развития реакции, при степени превращения, превышающей 25 %, имеет место появление агрегатов различной геометрической конфигурации, состоящих из совокупности отдельных частиц округлой формы [5–7]. Появление таких агрегатов приводит к уменьшению эффективной поверхности раздела, на которой локализуется процесс восстановления ионов металла, и может быть причиной уменьшения скорости реакции на более поздних стадиях, хотя последняя может быть связана с убылью концентрации компонентов.

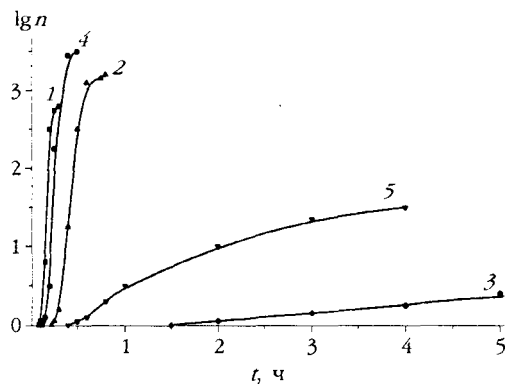


Рис. 1. Изменение концентрации частиц никеля (*1–3*) и меди (*4, 5*) в растворе химического осаждения с восстановителем гидризинбораном (*1*), борогидридом (*2, 4*), диметиламинобораном (*3*), формальдегидом (*5*)

Форма кинетических кривых реакции восстановления меди (II) формальдегидом (рис. 2) свидетельствует о том, что на-

ЖФХ. Зак. 2459.

чальные стадии реакции химического осаждения, которая приводит к образованию и росту твердой фазы, можно отнести к топохимическим реакциям, протекающим с участием твердых тел [7].

Скорость некаталитического восстановления Cu(II) формальдегидом не зависит от концентрации ионов OH^- и CH_2O (кажущийся порядок по этим компонентам равен нулю) и линейно уменьшается с убылью ионов Cu^{2+} (кажущийся порядок по меди равен 1). *Начальная стадия реакции химического осаждения меди и никеля* [7–9], приводящая к образованию и росту частиц твердой фазы в объеме раствора, описывается кинетическими уравнениями автокаталитических гетерогенных реакций

$$\alpha = k \cdot t^n, \quad (1)$$

или

$$\alpha = k \cdot (t - t_0)^n, \quad (2)$$

где α – степень восстановления ионов металла, t_0 – длительность индукционного периода.

Уравнения (1) и (2) описывают начальную стадию реакции восстановления меди (II) формальдегидом, пока степень превращения Cu(II) не превышает 10–25 % (в зависимости от температуры), при этом n = 3,2–3,7. Если формирующиеся в объеме раствора частицы несферические или если реакция протекает не на всей поверхности растущих частиц, что может наблюдаться в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) за счет их сорбции на активных участках поверхности зародышей металлов, то скорость их роста описывается уравнением (1), где n уменьшается до 2 [9]. На последующих стадиях, когда убыль концентрации Cu(II) превышает 25 %, скорость реакции (если она не лимитируется диффузией) начинает зависеть не только от величины поверхности растущих частиц, на которой протекает реакция, но и от концентрации Cu(II) (если раствор содержит избыток OH^- и CH_2O) [7, 9].

Для описания кинетических кривых восстановления Cu(II) формальдегидом вплоть до глубоких стадий, протекающих в условиях избытка восстановителя, можно использовать уравнение

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}. \quad (3)$$

Установлено, что уравнение (3) достаточно хорошо описывает весь процесс в области температур 40–50 °С – до степени превращения 75 % при значениях n = = 3,5±0,2, т. е. пока реакция протекает с непрерывным увеличением скорости во времени (рис. 2). В области температур 30–35 °С при степени превращения более 30–35 % наблюдается уменьшение n до значений 1,6±0,2, что может быть связано с образованием на восстановленной поверхности металлических зародышей моно- или полимолекулярных слоев ПАВ, через которые должны диффундировать ионы реагентов (при этом скорость реакции при малых температурах может лимитироваться диффузией ионов).

Малые частицы металла, формирующиеся на начальных стадиях реакции восстановления, представляют неустойчивые в водных средах образования. Так, при восстановлении Ni^{2+}, возможно, первоначально образуются кластеры Ni_n^{m+} и далее

протекает процесс диспропорционирования ионов Ni^{+} в составе этих кластеров $2Ni^{+} \rightarrow Ni + Ni^{2+}$. Рост таких неустойчивых образований, по-видимому, в некоторых случаях оказывается возможным в результате сопряжения этого процесса с другими неравновесными процессами [10, 11].

Механизм реакций, обусловливающих рост частиц, хорошо изучен лишь для относительно глубоких стадий автокаталитического восстановления, когда процесс осаждения происходит на металлической подложке. В этом случае металлическая подложка обеспечивает электрохимическое сопряжение катодного восстановления ионов никеля и анодного окисления восстановителя, например борогидрида [1]. При этом нами установлено, что при совместном присутствии в растворе ионов Ni^{2+} и BH_4^- парциальные составляющие процесса восстановления ионов Ni^{2+} под действием борогидрида протекают не независимо, а наблюдается их взаимное влияние, которое выражается в том, что скорость окисления борогидрида на каталитической поверхности в присутствии ионов Ni^{2+} тормозится, в то время как присутствие ионов BH_4^- облегчает процесс восстановления ионов Ni^{2+}. Существенную роль играет также природа каталитической поверхности, на которой происходит разряд. Так, сравнение каталитической активности серебра и никеля в реакции восстановления борогидрида показало, что никель является лучшим катализатором данной реакции [12].

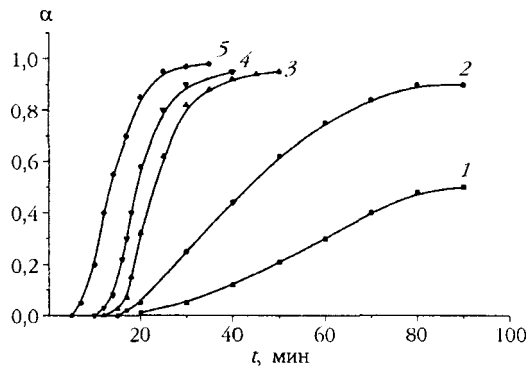


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления Cu(II) формальдегидом при различной температуре (°C): *1* – 30; *2* – 35; *3* – 40; *4* – 45; *5* – 50

Малые частицы отличаются от массивного металла по механизму каталитического действия в реакции анодного окисления BH_4^--ионов [13, 14]. Высокая активность малых частиц металла в водных растворах, как можно полагать, приводит к тому, что по крайней мере часть атомов на поверхности частиц, по-видимому, находится в окисленном состоянии. В щелочной среде такому состоянию частиц соответствует образование некоторого количества групп Me–OH, которые могут взаимодействовать с ионами BH_4^-, инициируя их окисление. В этом случае анодное окисление ионов BH_4^- представляет собой многократно повторяющийся процесс, состоящий из стадии взаимодействия Me–OH групп с ионами BH_4^- и последующей регенерации окислителя в результате анодного окисления поверхностных атомов металла. По мере увеличения размеров частиц и приближения их свойств к свойствам металлической фазы уменьшается число легко окисляющихся атомов металлов, а следовательно, и уменьшается вклад указанного механизма в процесс анодного окисления ионов BH_4^-. Одним из следствий различия механизмов каталитического действия малых частиц и металлической фазы является отсутствие электрохимического сопряжения на малых частицах анодного окисления BH_4^--ионов с катодным восстановлением ионов Ni^{2+}. Различие механизмов автокаталитического восстановления Ni(II) в объеме раствора и на поверхности металла (где восстановление Ni(II) происходит в результате его элект-

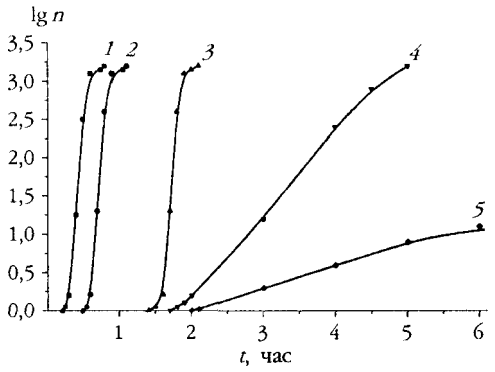


Рис. 3. Изменение концентрации частиц никеля в объеме борогидридного раствора в отсутствие (*1*) и в присутствии: *2* – окись алкилдиметиламина, *3* – 5-нитробензимидазол, *4* – 6-метилдитиоурацил, *5* – 2,4-дитио-1,2,3,4-тетрагидропиримидин

рохимического сопряжения с анодным окислением ионов BH_4^- [1]), очевидно, и обеспечивает возможность селективного торможения реакции в присутствии стабилизирующих добавок. Зависимость скорости инициирования автокаталитического восстановления Ni(II) ионами BH_4^- в объеме раствора от скорости электрохимически не сопряженной с катодным восстановлением Ni(II) анодной реакции, по-видимому, обусловлена тем, что ионы Ni^{2+} могут с некоторой вероятностью, зависящей от скорости анодной реакции, взаимодействовать с продуктами анодного окисления ионов BH_4^- (атомами H и другими активными частицами). В отсутствие электрохимического сопряжения катодных и анодных реакций этот неравновесный процесс, вероятно, и вызывает формирование твердой фазы в объеме раствора. Благодаря существенно неравновесному характеру процесса, рост малых и химически очень активных частиц никеля оказывается возможным в довольно агрессивной для них водной среде, однако по той же причине скорость инициирования роста частиц можно эффективно уменьшать с помощью ряда добавок, замедляющих окисление ионов BH_4^-, а следовательно, и генерацию активных неравновесных частиц [13, 14].

Процесс образования и роста зародышей в объеме растворов химического осаждения металлов тормозится в присутствии катионактивных ПАВ [3–5, 7, 9, 16], серосодержащих [4, 17], гетероциклических азотсодержащих соединений [4, 13, 15] и других добавок. Нами установлено [16, 17], что одновременное введение двух или трех добавок различной природы, например катионактивных ПАВ и серо- или азотсодержащих соединений или же катионактивных ПАВ, серосодержащих соединений и окислителя, оказывает супераддитивное действие на торможение процесса образования частиц металла в объеме раствора. Особенностью действия большинства исследованных добавок является то, что они тормозят образование зародышей металлической фазы на самой начальной стадии реакции, приводя к увеличению индукционного периода появления частиц твердой фазы и уменьшению абсолютного числа частиц, формирующихся в объеме раствора (рис. 3). Наиболее эффективные стабилизирующие добавки приводят не только к увеличению индукционного периода возникновения частиц твердой фазы, но и к уменьшению скорости их роста в объеме раствора. Однако последнее наблюдается не во всех случаях. Так, при введении некоторых катионактивных ПАВ в медно- и никель-борогидридные растворы тормозится процесс возникновения частиц твердой фазы, однако скорость их роста практически не изменяется после индукционного периода (рис. 3). Эффективность торможения существенно увеличивается при концентрации ПАВ в растворе больше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), что, как можно полагать, связано с тем, что отрица-

тельно заряженные ультрамалые частицы металла, образующиеся в индукционный период реакции, проникают в глубь мицелл, имеющих больший объем (>5 нм) [18], и поэтому оказываются в значительной мере изолированными от доступа реагентов [2, 5, 7]. Это было подтверждено результатами ЭМ-исследования замороженных растворов [2]. После достижения осаждаемыми частицами достаточно большого размера, превышающего размер мицелл, частицы выходят за их пределы, и ингибирующее действие ПАВ существенно ослабляется.

Положительно заряженные мицеллы ПАВ могут сорбироваться на поверхности растущих частиц, что приводит, согласно данным электрофоретических измерений, к перезарядке частиц металла [2, 5]. Поверхность частиц, находящихся за пределами мицелл, может ингибироваться присутствующими в растворе серо- и азотсодержащими соединениями или окислителями, способствующими образованию на поверхности частиц слоя окисленного металла и поверхностных соединений, содержащих серу и азот [15, 19, 20]. С этим связано наиболее существенное влияние на рост частиц металла в растворе одновременного присутствия в растворах химического осаждения добавок различной химической природы. Проведенное электрохимическое исследование [3] показало, что ПАВ и серосодержащие соединения ингибируют процесс окисления водородсодержащих восстановителей (борогидрид, гидразинборан, диметиламиноборан) и в меньшей степени влияют на катодный процесс восстановления ионов Ni^{2+}. Таким образом, стабилизирующие добавки, адсорбируясь на металлической поверхности частиц, затрудняют анодное окисление восстановителя.

Большинство исследованных нами стабилизирующих добавок при определенной их концентрации в растворе, приводя к торможению процесса возникновения и роста частиц металла в объеме раствора, мало влияют на скорость осаждения металла на каталитической поверхности, а в ряде случаев приводят даже к увеличению скорости осаждения [15, 19, 20].

Изученные особенности химического восстановления Ni(II) борогидридом в объеме раствора позволили разработать методики осаждения высокодисперсных порошков никеля, содержащих от 11 до 43 ат. % бора в зависимости от состава раствора, природы лигандов и температуры реакции [21, 22], и получить на их основе металлоплакирующие присадки к моторным маслам [23]. Способность растворов в процессе самопроизвольного спонтанного восстановления ионов Ni^{2+} борогидридом к формированию при комнатной температуре на каталитической поверхности тонкого токопроводящего слоя с высокой скоростью (1 мкм/10 с) позволила разработать технологию аэрозольно-струйной металлизации диэлектриков, которая используется в настоящее время при производстве голографических знаков.

Растворы химического осаждения металлов, стабилизированные введением добавок различной природы, были использованы в качестве несеребряных физических проявителей для усиления слабого серебряного изображения [4, 24–30], а также для получения металлических пленок с функциональными свойствами на различных подложках [19, 31–36]. Было изучено влияние концентрации компонентов растворов, условий осаждения, природы лигандов и каталитической поверхности, на которой осаждается металл, стабилизирующих добавок на скорость осаждения меди из борогидридного [27–29] и формальдегидного растворов [30], никеля из борогидридного [19, 20, 24–26, 33–36] и диметиламиноборанового ра-

29. Зак. 2459.

створов [31–33], и на основании полученных результатов разработаны составы растворов химического осаждения металлов, которые защищены рядом авторских свидетельств СССР и патентами Беларуси (№ 17) и России (№ 2014366).

2. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК НИКЕЛЬ-БОР

Химическое осаждение сплава никель-бор на медь, сталь и др. подложки осуществляется из водных растворов с использованием таких борсодержащих восстановителей, как гидразинборан, диметиламиноборан [31–33] и борогидрид натрия [19, 20, 34–36]. Нами было установлено [19, 36], что Ni(II) восстанавливается борогидридом с образованием тонких металлических пленок при температуре 80–90 °С в сильнощелочной среде (pH = 13–14) в присутствии лигандов тартрата и этилендиамина. Электрохимическое исследование показало [19], что при определенном соотношении Ni(II):тартрат:этилендиамин = 1:4:1,5 происходит образование активных смешанных комплексов, из которых под действием борогидрида Ni(II) восстанавливается с достаточно высокой скоростью (5–6 мкм/ч) с образованием блестящих, равномерных покрытий. Процесс осаждения возможен лишь в присутствии стабилизирующих раствор добавок – серо- и азотсодержащих веществ, действие которых описано выше. Содержание бора в пленках определяется в основном природой и концентрацией вводимого вещества и условиями осаждения и может изменяться от 12 до 26,5 ат. % [19, 20, 34–36]. Использование в качестве восстановителя при осаждении сплава никель-бор диметиламинобората позволяет проводить процесс осаждения с образованием пленки в цитратно-аммиачном растворе при сравнительно низкой температуре (60–70 °С) в нейтральной или слабощелочной среде (pH = 6–12). Скорость осаждения никель-бор увеличивается с ростом концентрации Ni(II), восстановителя, температуры осаждения и концентрации аммиака. Причиной последнего, по-видимому, является формирование смешанных цитратно-аммиачных комплексов, для которых характерна диссоциация с образованием активных аммиачных комплексов $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$, где n = 1–4 [32]. Содержание бора (3–16 ат. %) в пленках растет с увеличением концентрации диметиламинобората и уменьшается с ростом концентрации аммиака. Последнее связано, вероятно, с относительным изменением скоростей параллельно протекающих каталитических реакций – восстановления Ni(II) диметиламинобораном и дегидрирования диметиламинобората с образование бора, соосаждающегося с никелем.

Электрохимическое осаждение борсодержащих пленок никеля может проводиться из щелочных растворов, куда в качестве борсодержащего соединения входят перечисленные ранее водородсодержащие восстановители (гидразинборан, диметиламинборан, борогидрид натрия). Осаждение осуществляется в присутствии стабилизирующих добавок и в щелочной среде, чтобы предотвратить их гидролиз и процесс химического восстановления никеля в объеме раствора. Использование в качестве борсодержащего соединения декагидридоклозодекабората натрия ($Na_2B_{10}H_{10}$), которое ранее практически не использовалось для этой

цели, позволяет проводить осаждение никеля как в щелочной и нейтральной, так и в кислой среде при комнатной температуре. Декагидридоклозодекаборат натрия, который относится к классу высших полиэдрических клозоборанов, характеризуется устойчивостью к сильным основаниям и кислотам и не является сильным восстановителем [37], в отличие от борогидрида натрия, что исключает возможность химического восстановления Ni(II) как на каталитической поверхности, так и в объеме раствора. При электрохимическом осаждении никеля в присутствии $Na_2B_{10}H_{10}$ осаждаются поликристаллические и аморфные пленки, содержащие до 30 ат. % бора [38–41]. Содержание бора в них зависит в основном от концентрации $Na_2B_{10}H_{10}$, а также температуры и плотности тока. Включение бора в пленки никеля при электрохимическом восстановлении Ni(II) из растворов, по-видимому, происходит за счет сорбции бороводорода на осаждаемой поверхности с последующим каталитическим распадом его до элементарного бора. О каталитическом разложении $Na_2B_{10}H_{10}$ свидетельствует установленный факт осаждения бора на поверхности никелевого катализатора в отсутствие внешнего источника тока [38]. Содержание бора в пленках никеля в зависимости от условий определяется соотношением скоростей катодного восстановления Ni(II) и каталитического разложения $Na_2B_{10}H_{10}$. Согласно данным рентгенофазового анализа [39–41] как химически, так и электрохимически осажденные пленки никель-бор с содержанием бора до 6 ат. % представляют собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле. Период гранецентрированной кубической решетки составляет 0,3522 нм и равен параметру решетки кристаллического никеля. Пленки этой группы характеризуются достаточно совершенной кристаллической структурой, о чем свидетельствует присутствие на рентгенограммах острых дифракционных пиков, соответствующих основным плоскостям отражения никеля. С увеличением содержания бора от 0,5 до 6 ат. % микронапряжения кристаллической решетки возрастают от 0,0005 (никель) до 0,0044 (никель-6 ат. % бора), а размер кристаллитов уменьшается от 1400 до 35 Å (таблица). Прогрев таких пленок в инертной атмосфере аргона в интервале температур до 500 °С не приводит к появлению новых фаз. Данные Оже-спектроскопии свидетельствуют о том, что бор при этом концентрируется в поверхностном слое пленок. Подобный выход

Влияние содержания бора и условий термообработки на фазовый состав пленок никель-бор

Содержание бора, ат. %	Фазовый состав	Размер зерен, Å	Фазовый состав пленки после прогрева		
			300 °С	400 °С	500 °С
—	Кристаллический никель	1400			
0,5 2,5 6,0	Поликристаллический твердый раствор бора в никеле	1120 740 35	$Ni_{кр}$	$Ni_{кр}$	$Ni_{кр}$
12,0	Смесь кристаллической и аморфной фаз	—	$Ni_{кр}$, Ni_3B	$Ni_{кр}$, Ni_3B	$Ni_{кр}$, Ni_3B
20,0 30,0	Аморфный никель	— —	$Ni_{кр}$, Ni_3B $Ni_{аморфный}$	Ni_3B, $Ni_{кр}$ Ni_3B, $Ni_{кр}$	Ni_3B, $Ni_{кр}$ Ni_3B, Ni_2B, $Ni_{кр}$

бора на поверхность происходит и при прогреве пленок с большим его содержанием. Пленки никеля с содержанием бора от 6 до 20 ат. % занимают по своей структуре промежуточное положение между кристаллическим и аморфным состоянием. Для данных пленок характерно присутствие на рентгенограмме одного уширенного пика, соответствующего дифракционному отражению никеля 111, интенсивность которого уменьшается с увеличением содержания бора в пленках. Термообработка данных пленок при 300 °С приводит к распаду твердого раствора бора в никеле с выделением металлического никеля и образованием новой фазы Ni_3B, количество которой увеличивается с ростом содержания бора. Электрохимически осажденные пленки с содержанием бора более 20 ат. % [40], а химически осажденные [35] – более 25 ат. % – рентгеноаморфны. Для данных пленок характерно исчезновение наиболее интенсивного рефлекса 111 и появление широкого гало в области углов $2\theta = 40–50°$.

Прогрев пленок с содержанием бора от 20 до 30 ат. % в инертной атмосфере приводит к образованию боридных фаз Ni_3B (300–350 °С) и Ni_3B, Ni_2B (400–450 °С), преобладающих в количественном отношении над фазой кристаллического никеля. Согласно данным рентгенофазового анализа, термообработка аморфных пленок на воздухе при температуре 300–450 °С приводит к формированию фаз боридов никеля Ni_3B и Ni_2B, металлического никеля и небольшого количества оксида никеля. При температуре отжига 500 °С происходит окисление борида никеля. На рентгенограммах фиксируется увеличение фазы металлического никеля и образование оксида бора B_2O_3. Можно полагать, что легкоплавкий оксид бора играет роль стеклосвязующего, уплотняя частицы никеля и обеспечивая увеличение адгезии к подложке. Он также выполняет защитную функцию, замедляя процесс окисления. На поверхности отожженных пленок никеля наблюдается образование стеклообразной бесцветной прозрачной пленки B_2O_3. Увеличение температуры отжига до 700–800 °С приводит к появлению бората никеля $Ni_3(BO_3)_2$, содержание которого возрастает с ростом температуры до 900 °С и длительности отжига. Количество оксида бора уменьшается, фаза оксида никеля исчезает.

Результаты исследования, проведенного с помощью Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [36, 42], показали, что в поверхностном слое как химически, так и электрохимически осажденных пленок никель и бор находятся не только в восстановленном (Ni, B), но и окисленном состоянии (NiO, $Ni(OH)_2$, Ni_2O_3, B_2O_3). В случае поликристаллических пленок никель-6 ат. % бора количество окисленного никеля составляет 50 %, а в случае аморфных – 30 %. Присутствие окисленных состояний характерно не только для поверхностных, но и глубинных слоев электрохимически осажденных пленок, в отличие от химически осажденных, в которых никель находится в неокисленном состоянии [36]. Последнее может быть связано с тем, что при электрохимическом осаждении наблюдается подщелачивание прикатодного слоя электролита в процессе осаждения с включением гидроксидных соединений никеля в растущий осадок. На глубине травления 3500 нм в пленках, содержащих 6 ат. % легирующего компонента, количество оксидов никеля и бора уменьшается соответственно до 20 и 10 %. Для пленок никель-30 ат. % бора количество окисленного бора составляет 10 % и практически исчезает окисленный никель. Это позволяет сделать вывод о том,

что поликристаллический сплав никель-бор более склонен к окислению в процессе осаждения, чем аморфный.

Электронно-микроскопическое исследование показало [43], что электрокристаллизация никеля, не содержащего бора, начинается с формирования трехмерных кристаллических зародышей размером 25–30 нм, достаточно равномерно распределенных по поверхности подложки. При увеличении времени электроосаждения наблюдается рост ранее образовавшихся кристаллитов и объединение их в агрегаты, которые, увеличиваясь в размерах, постепенно заполняют подложку. Соосаждение с никелем уже небольших количеств бора (6 ат. %) приводит к изменению характера возникновения и роста частиц, а также плотности их распределения. Количество частиц, возникающих на начальной стадии электрокристаллизации, в 3 раза больше числа частиц, появляющихся за такой же период времени при кристаллизации никеля из раствора, не содержащего $Na_2B_{10}H_{10}$. Наблюдаемые отличия в начальных стадиях формирования пленок из никеля и никель-бор связаны с тем, что при электрокристаллизации никеля в присутствии бора последний сорбируется на возникающих зародышах, затрудняя их дальнейший рост. Это стимулирует образование новых зародышей, способствуя измельчению структуры осаждаемых пленок. Металлографическое исследование образцов показало, что поликристаллические никель-бор пленки имеют слоисто-столбчатую структуру, при появлении аморфной составляющей – слоистую, когда между слоями твердого раствора бора в никеле находятся слои, богатые бором, в виде боридов нестехиометрического состава.

Коррозионно-электрохимическое исследование [44–46] показало, что как химическое, так и электрохимическое соосаждение бора с никелем приводит к сдвигу пика активного растворения пленок никель-бор в 1 н H_2SO_4 на анодных поляризационных кривых в положительную область и уменьшению максимальных токов, что свидетельствует о снижении скорости коррозии в этой области потенциалов. Торможение анодного процесса в области потенциалов активного растворения никель-бор по сравнению с чистым никелем можно связать с особенностями микроструктуры данных пленок. Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что в отличие от никелевых пленок, растворение которых идет преимущественно по границам зерен (межкристаллитная коррозия), растворение пленок никель-бор протекает по механизму питтинговой коррозии, что связано с влиянием бора на морфологию поверхности. Установлено, что количество и размер питтинговых углублений уменьшается с увеличением содержания бора. Результаты РФЭС свидетельствуют о том, что после анодного растворения поверхностного слоя пленки никель в поверхностном слое присутствует только в виде Ni^0, в отличие от бора, который присутствует как в окисленном, так и неокисленном состояниях, характерных для исходной поверхности пленок никель-бор.

Термообработка пленок никель-бор в инертной атмосфере аргона, независимо от содержания в них бора, приводит к ухудшению коррозионной стойкости, что связано с гетерогенностью структуры, возникающей в результате кристаллизационных процессов. Можно предположить, что процесс растворения после термообработки локализуется главным образом на фазе кристаллического никеля, которая в случае аморфных пленок, вероятно, более дефектна. В отличие от инертной

30. Зак. 2459

атмосферы, термообработка на воздухе значительно повышает коррозионную стойкость пленок никель-бор, при этом наибольшей устойчивостью к растворению характеризуются пленки Ni-30 ат. % B, что связано с образованием стеклообразного B_2O_3, а также поверхностной боратной пленки, повышающих защитные свойства пленок.

Микротвердость пленок никель-бор существенно зависит от содержания в них бора. Включение 1 ат. % бора приводит к росту микротвердости с 2,9 до 8,1 ГПа. При дальнейшем росте содержания бора до 13–15 ат. % микротвердость уменьшается до 6,0 и затем возрастает до 8,0 ГПа при концентрации бора в сплаве 30 ат. %. Рост микротвердости у исходных образцов с увеличением содержания бора, по-видимому, связан с наблюдаемым уменьшением размеров зерен и увеличением дефектности структуры за счет внедрения атомов бора в кристаллическую решетку никеля. Микротвердость пленок никель-бор, независимо от содержания в них бора, возрастает при прогреве. Максимум микротвердости достигается с увеличением содержания бора в пленках при большей температуре прогрева. Пленки Ni-1 ат. % B имеют максимальную микротвердость 9,0 ГПа при температуре прогрева 250 °C. Такое увеличение, по-видимому, связано с упрочнением структуры и удалением сорбированного водорода. Пленки Ni-2–12 ат. % B характеризуются максимальной микротвердостью 10,0–11,0 ГПа при температуре прогрева 300 °C, что соответствует стадии распада твердого раствора и выделения борида Ni_3B. Пленки Ni-20–30 ат. % B достигают максимальной микротвердости при температуре прогрева 450 °C, когда формируются фазы Ni_3B, Ni_2B и матрицей являются бориды, а не металлический никель, как в предыдущем случае [39–41, 45, 47]. Износостойкость пленок при наличии неметаллического компонента и с ростом его концентрации до 30 ат. % B возрастает в 2–2,5 раза. Самую низкую истираемость, а следовательно, и самую высокую износостойкость имеют аморфные пленки. Термообработка последних приводит к дальнейшему небольшому увеличению износостойкости, а поликристаллических пленок, наоборот, к небольшому (на 20–30 %) уменьшению износостойкости. Обусловлено это, по-видимому, протекающими при прогреве кристаллизационными процессами. Введение в пленки в процессе электроосаждения небольших количеств (до 1 %) ультрадисперсного алмаза (размеры ОКР 3–5 нм) заметно их упрочняет, повышая износостойкость и микротвердость, причем это связано главным образом с изменением микроструктуры осаждающегося никеля под влиянием соосаждаемых нанокристаллов алмаза [48–51].

Переходное электрическое сопротивление поликристаллических пленок никель-бор, равное 2–4 мОм, мало зависит от содержания в них бора и резко возрастает (примерно в 10 раз) для аморфных пленок. Прогрев поликристаллических пленок до 500 °C в атмосфере аргона практически не влияет на величину их переходного сопротивления и приводит к резкому уменьшению переходного сопротивления аморфных пленок вследствие протекающей при прогреве кристаллизации никеля. Благодаря невысокому переходному сопротивлению поликристаллических пленок никель-бор, которое мало изменяется при различных климатических воздействиях и сопоставимо с переходным сопротивлением пленок из золота и серебра, удовлетворительной паяемости с использованием малоактивных флюсов и способности к ультразвуковой сварке с алюминиевым проводником (усиление отрыва 10–15 г), эти пленки были внедрены на ряде предприятий

Республики и СНГ в серийное производство вместо золотых и серебряных пленок в изделиях приборостроения и микроэлектроники (печатные платы, контакты, разъемы), а также благодаря высокой износостойкости и твердости вместо хрома в изделиях машиностроения (пат. Беларуси № 30, пат. России № 2058437).

Исследования, результаты которых рассмотрены в данной статье, указывают на перспективность дальнейшего развития работ по высокодисперсным борсодержащим порошкам и аморфным пленкам металл-бор, получаемым из водных растворов. Важным представляется расширение круга изучаемых систем за счет замены в пленках никеля на кобальт, железо и сплавы типа никель-железо, что может позволить расширить круг покрытий с хорошими защитными и механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1987.

2. *Муллер В. М., Тен П. Г., Гаевская Т. В. и др.* // Коллоид. журн. 1983. Т. 45, № 6. С. 1102–1105.

3. *Гаевская Т. В., Амелина Н. В., Свиридов В. В. и др.* // Коллоид. журн. 1990. Т. 52, № 6. С. 1167–1169.

4. *Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Свиридов В. В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1989. Т. 33, № 1. С. 31–36.

5. *Гаевская Т. В., Бобровская В. П., Свиридов В. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 6. С. 47–49.

6. *Свиридов В. В., Гаевская Т. В., Бобровская В. П.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 5. С. 31–36.

7. *Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. № 2. С. 55–59.

8. *Егорова Г. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 3. С. 26–31.

9. *Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Звонок А. М. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 6. С. 37–41.

10. *Рагойша Г. А., Свиридов В. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 6. С. 44–48.

11. *Рагойша Г. А., Свиридов В. В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1990. Т. 35, № 2. С. 129–133.

12. *Свиридов В. В., Егорова Г. В., Гаевская Т. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 5. С. 38–41.

13. *Гаевская Т. В., Ракович Е. В., Рагойша Г. А.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 12. С. 2700–2705.

14. *Ракович Е. В., Рагойша Г. А., Гаевская Т. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1993. № 3. С. 62–66.

15. *Амелина Н. В., Бобровская В. П., Гаевская Т. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 1. С. 23–25.

16. *Бобровская В. П., Гаевская Т. В., Свиридов В. В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28, № 5. С. 354–359.

17. *Sviridov V. V., Gaevskaya T. V., Bobrovskaya V. P.* // J. Int. Rec. Mater. 1985. V. 13, № 4. P. 257–263.

18. *Шинода К., Накагава Т., Томамуси Б. И др.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., 1966.

19. *Свиридов В. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. и др.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63, № 1. С. 39–42.
20. *Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Ракович Е. В.* // Защита металлов. 1993. Т. 29, № 1. С. 165–169.
21. *Гаевская Т. В., Каратаева Т. П., Амелина Н. В.* // Журн. неорг. химии. 1992. Т. 37, № 1. С. 112–115.
22. *Ракович Е. В., Свиридов В. В., Гаевская Т. В.* // Неорг. материалы. 2000. Т. 36, № 6. С. 698–701.
23. *Воробьева С. А., Лавринович Е. А., Мушинский В. В. и др.* // Трение и износ. 1996. Т. 17, № 6. С. 827–831.
24. *Ажар Г. В., Гаевская Т. В.* //Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28, № 1. С. 38–41.
25. *Егорова Г. В., Гаевская Т. В.,Свиридов В. В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1985. Т. 30, № 2. С. 120–125.
26. *Егорова Г. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1986. Т. 31, № 4. С. 272–275.
27. *Гаевская Т. В., Капариха А. В., Бобровская В. П.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1990. № 1. С. 23–26.
28. *Егорова Г. В., Свиридов В. В., Гаевская Т. В. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 2. С. 36–41.
29. *Бобровская В. П., Гаевская Т. В., Сташонок В. Д.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28, № 5. С. 354.
30. *Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28, № 6. С. 445.
31. *Амелина Н. В., Калацкая Л. В., Гаевская Т. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 1. С. 48–51.
32. *Амелина Н. В., Гаевская Т. В.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, № 2. С. 452–454.
33. *Гаевская Т. В., Воробьева Т. Н., Амелина Н. В.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, № 2. С. 256–259.
34. *Ракович Е. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. Т. 6. С. 65–69.
35. *Ракович Е. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1992. № 2. С. 27–30.
36. *Ракович Е. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1993. № 2. С. 100–104.
37. *Кузнецов Н. Т., Солнцев К. А.* // Координационная химия. 1991. Т. 17, № 9. С. 1157–1193.
38. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. № 2. С. 16–19.
39. *Гаевская Т. В., Новоторцева И. Г., Цыбульская Л. С.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, № 4. С. 587–592.
40. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1995. № 2. С. 49–54.
41. *Свиридов В. В., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. и др.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 1994. Т. 3, № 1. С. 24–28.
42. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В.* // Неорг. материалы. 1995. Т. 31, № 8. С. 1053–1058.
43. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 1. С. 11–14.
44. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 2. С. 23–27.
45. *Gaevskaya T. V., Novotortseva I. G., Tsybulskaya L. S.* // Metall Finish. 1996. V. 94, № 6. P. 100–103.
46. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В.* // Защита металлов. 1998. Т. 34, № 2. С. 147–151.

47. *Гаевская Т. В.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. Мн., 2000. С. 221–231.

48. *Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Трение и износ. 1997. Т. 18, № 4. С. 527–534.

49. *Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. Т. 3, № 1. С. 24–28.

50. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В.* // Журн. прикл химии. 1999. Т. 72, № 5. С. 789–791.

51. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 2. С. 26–28.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 621.793.3:661.859:539.232

Т. Н. ВОРОБЬЕВА, А. А. РИМСКАЯ

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ЗОЛОТА ИЗ РАСТВОРОВ

Покрытия из золота широко применяются в электронной и радиопромышленности, приборостроении, поскольку не только обладают декоративным внешним видом, защитными свойствами, но и имеют высокую электропроводность, способность к пайке, сварке, которые не меняются при хранении [1–5]. С учетом дефицитности и дороговизны золота проблема сокращения его расхода при получении покрытий актуальна, однако решить ее только уменьшением толщины пленок без принципиального модифицирования их структуры и свойств невозможно, поскольку уже при толщине менее 2–3 мкм пленки золота, как правило, пористые и не выполняют роль защиты, быстро истираются, имея малую твердость и износостойкость.

Традиционные современные методы получения пленок золота – вакуумные (термическое испарение, катодное напыление) или осаждение из растворов – электрохимическое, химическое или контактное восстановление. Из всего перечисленного лишь восстановление из водных растворов в отсутствие электрического тока растворенным восстановителем (химическое осаждение – ХО) или металлом подложки (контактное восстановление – КВ) обеспечивает получение равномерных покрытий на изделиях любой сложной формы, не требуя сложного оборудования, при наиболее экономных затратах золота. Последнее объясняется тем, что осаждение ведется только на участки, обладающие каталитической активностью (ХО) или восстановительной способностью (КВ), из растворов солей золота в отсутствие золотых электродов. Наиболее существенными недостатками пленок золота, осажденных с использованием реакций ХО и КВ, являются ограниченная толщина покрытий (от десятых долей микрона до нескольких микрон), что особенно сильно сказывается при контактном вытеснении, нередко их пористость и недостаточная адгезия к подложке. Известно, что скорость роста пленок в процессах ХО в существенной мере определяется каталитической активностью (КА) растущей поверхности, но до наших исследований было неясно, проявляет ли золото эту активность, протекает ли восстановление этого металла в автокаталитическом режиме. Непонятен также и тот факт, что в ряде случаев покрытия, осаждаемые по механизму контактного вытеснения, растут до довольно большой толщины (вплоть до нескольких микрон вместо традиционных 0,1–0,3 мкм), хотя скорость роста пленок при протекании КВ лимитируется диффузными затруднениями. Отсутствуют сведения о возможностях увеличения предель-

ной толщины пленок золота, а также о путях регулирования их структуры и свойств. В литературных источниках преобладают сведения рецептурного характера, причем часто при воспроизведении рецептов не удается достичь качества, нужного для практического использования пленок золота. Кроме того, растворы химического осаждения золота часто нестабильны.

В Республике Беларусь до недавнего времени не было своих разработок в данном направлении. Этот пробел отчасти восполнен исследованиями, проводимыми в Белгосуниверситете. Наиболее важными публикациями являются работы [6–13].

В данной работе подведены основные итоги исследования закономерностей и механизма процесса химического осаждения золота из растворов, результатом которого явилась разработка и внедрение технологического процесса получения золотых покрытий. Цель этих исследований состояла в выяснении сущности различных побочных процессов, сопровождающих химическое осаждение пленок золота из растворов, природы явлений катализа и пассивации пленок золота, которые отвечают за скорость роста пленок и его прекращение, за структуру, состав и свойства покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение золота проводили из стабильных растворов, содержащих дицианоаурат калия – устойчивое растворимое соединение золота, гипофосфит натрия в качестве восстановителя, в нейтральной либо слабокислой среде, обеспечиваемой буферными добавками. Предварительно проведенные испытания осаждения пленок золота гидразином и его производными, борогидридом, формальдегидом показали, что растворы в присутствии этих восстановителей недостаточно стабильны и быстро разлагаются с образованием коллоидного или порошкообразного золота. Неустойчивыми в присутствии восстановителей оказались также растворы на основе хлоридных, тиосульфатных, сульфитных, цитратных комплексов золота. Наряду с этим определено, что гипофосфитные дицианоуратные растворы стабильны по отношению к восстановлению золота в объеме, в то время как рост пленок золота на металлической подложке происходит значительно быстрее и до большей предельной толщины, чем в отсутствие гипофосфит-ионов. По этим причинам именно гипофосфитные растворы были выбраны для дальнейшего исследования. Осаждение золота проводили при температуре 80–95 °С, поскольку при более низкой температуре скорость роста пленок золота слишком мала, а при более высокой – растворы неустойчивы. В качестве подложек использовали никелевую, медную фольгу, гальванически осажденный подслой Ni-B, химически осажденный подслой Ni-P, сталь, ковар, активированную частицами палладия полиимидную пленку. Отметим, что пленки золота с декоративным внешним видом, толщиной не менее 0,1 мкм и с хорошей адгезией к подложке осаждались лишь на подслое Ni-P, состоящем из мелких (30–60 нм в диаметре) плотно упакованных зерен.

Из литературы известно, что осаждение золота из растворов, содержащих восстановитель, во многих случаях начинается с контактного вытеснения золота металлами подложки [4, 14, 15], а процессы КВ нередко сопровождаются рядом

побочных процессов, например выделением водорода в результате растворения металла подложки по коррозионному механизму [16–19], образованием сплава этого металла с металлом, контактно вытесняемым из раствора [19–21], формированием оксидов металлов [16, 20]. Вместе с тем по поводу проявления золотом КА в реакции окисления восстановителя, в том числе гипофосфит-ионов, в литературе имеются крайне противоречивые сведения [4, 14, 22, 23]. По этим причинам исследование было спланировано таким образом, что параллельно изучали процессы ХО и КВ, используя один и тот же раствор с восстановителем и без него соответственно. Информацию о закономерностях изменения массы образцов в процессе осаждения пленок получали методом гравиметрии. Концентрации ионов золота и металла подложки (меди, никеля) в растворе определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Объем выделяющегося газа измеряли методом волюмометрии; прослеживали изменение pH растворов; определяли химический и фазовый составы пленок, характер распределения в них атомов разных элементов методами рентгенографии, электронографии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Оже-спектроскопии; изучали микроструктуру и рельеф поверхности пленок, используя методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Определяли ряд важных для практического использования свойств пленок: износостойкость методом истирания; коррозионную устойчивость в камере тепла и влаги; адгезию, измеряя усилие отслаивания; способность к ультразвуковой сварке и т. д. Исследовали также поляризационные кривые катодного восстановления ионов металлов в растворах, анодного окисления металла подложки или растворенного восстановителя, изменение во времени потенциалов погружения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты гравиметрического исследования образцов на разных стадиях роста пленок золота на подслое Ni-P или на медной фольге в присутствии гипофосфит-ионов (ХО) или в их отсутствие (КВ) свидетельствуют, что даже при достаточно высокой температуре растворов рост пленок постепенно замедляется и уже после 6–8 мин пребывания в растворах прирост массы образцов становится почти незаметным (рис. 1). Более высокая скорость осаждения и больший предельный прирост массы пленок при введении в раствор восстановителя свидетельствуют о протекании процессов, катализируемых растущей поверхностью. Осаждение пленок золота происходит на поверхности никеля, меди, стали, железа, алюминия, но не диэлектрика, даже если на ней имеются частицы палладия, проявляющие, как известно, высокую каталитическую активность в реакциях ХО [1]. Более того, судя по отсутствию изменений массы образцов в растворах ХО, пленки золота не осаждаются на поверхности металлургического золота или на гальванических золотых покрытиях. Все эти факты свидетельствуют, что поверхность ряда металлов, имеющих более отрицательный, чем у золота, электродный потенциал, проявляет активность в окислении гипофосфит-ионов и в восстановлении золота из растворов. Судя по данным гравиметрического исследования пленок на разных стадиях роста и на подложках различной химической

природы, золото не проявляет каталитической активности в реакции окисления гипофосфита. Этот факт подтверждается также отсутствием характерных пиков окисления гипофосфита на золотом электроде, что проверялось нами при различных pH фонового раствора, в котором отсутствует дицианоаурат калия, и о нем мы писали ранее [9].

Дальнейшие исследования были направлены на то, чтобы выявить природу катализа и пассивации пленок золота с целью управления этими процессами и создания технологии ХО пленок золота.

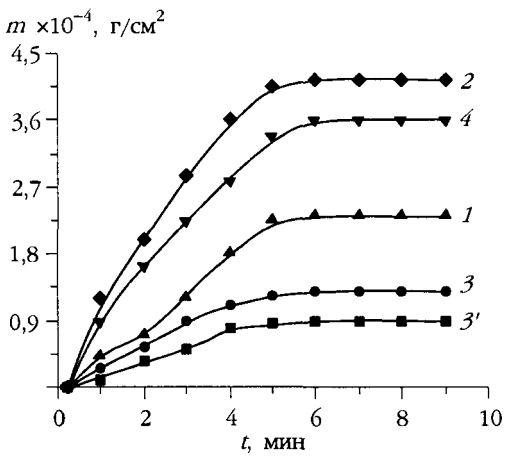


Рис. 1. Изменение массы образцов в зависимости от времени осаждения пленок золота из дицианоауратного раствора на медной фольге (*1*, *3*, *3′*) и подслое Ni-P (*2*, *4*). Осаждение в присутствии восстановителя – гипофосфит-ионов (*1* и *2*); контактное вытеснение в отсутствие восстановителя (*3*, *3′*, *4*). Растворы содержат растворенный кислород (*1–4*), деаэрированный раствор (*3′*)

В табл. 1 приведены результаты ААС определения убыли концентрации ионов золота и увеличения концентрации ионов никеля или меди в растворах ХО и КВ, полученные при осаждении из растворов достаточно большого количества образцов. Суммарная площадь образцов составляла около 50 дм^2, чтобы обеспечить надежность определения изменения концентрации ионов в растворах. Длительность осаждения пленок была равной 5 мин – время, достаточное для получения пленок толщиной, близкой к предельно достижимой. Данные свидетельствуют, что ХО пленок золота в присутствии гипофосфита, как и в его отсутствие при протекании процесса КВ, сопровождается растворением металла подложки. В соответствии с уравнениями реакции КВ (1) и (2) количество золота, осажденного в отсутствие гипофосфита, должно вдвое превышать количество растворенных никеля или меди. Эти металлы не должны растворяться при протекании реакции восстановления золота гипофосфитом (3):

$$2Au(CN)_2^- + Ni \rightarrow 2Au + Ni(CN)_4^{2-}, \quad (1)$$

$$2Au(CN)_2^- + Cu \rightarrow 2Au + Cu(CN)_4^{2-}, \quad (2)$$

$$2Au(CN)_2^- + H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow 2Au + H_2PO_3^- + 4CN^- + 2H^+. \quad (3)$$

Результаты свидетельствуют, что контактное осаждение золота на подслой Ni-P (как и на другие содержащие никель подложки) происходит со сверхстехиометрическим растворением никеля по отношению к уравнению (1).

Отметим, что в процессе осаждения золота наблюдается выделение газа и изменение окраски раствора. Специально проведенные опыты показали, что растворение никеля в фоновом растворе при температуре эксперимента (90±2 °C) протекает с ничтожно малой скоростью и лишь немногим заметнее оно становится при добавлении в раствор цианид-ионов в количестве, даже превышающем вводимое в состав дицианоаурата калия. Отсюда следует, что растворение никеля

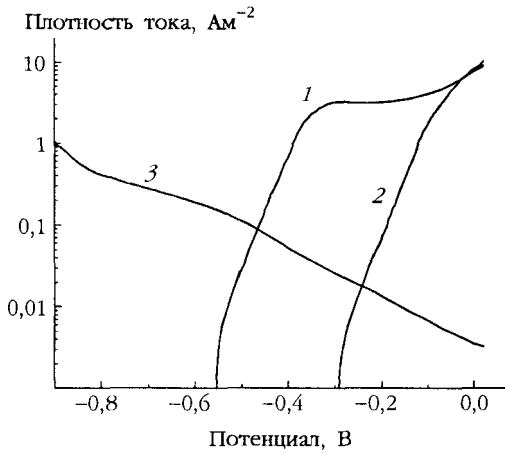


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые окисления Ni-P (*1*) и Cu (*2*) электродов в фоновом электролите и катодная поляризационная кривая восстановления $Au(CN)_2^-$ ионов (*3*) на Au электроде в фоновом электролите, содержащем 10^{-2} М $KAu(CN)_2$

в используемых растворах происходит только при осаждении золота и, следовательно, при возникновении гальванопары Ni-Au.

С целью проверки этого предположения моделировали образование гальванического элемента, которое происходит при протекании КВ. Для этого никелевую пластину с Ni-P покрытием погружали в фоновый раствор в отсутствие дицианоаурата калия, а пластину из золота опускали в аналогичный раствор, но содержащий указанное соединение. Оба раствора, подогретые до 90 °С, приводили в контакт через протон-проводящую мембрану. После соединения обеих металлических пластин внешним проводником на поверхности никеля начиналось газовыделение и резко интенсифицировался процесс растворения никеля. Так, за 15 мин контакта концентрация ионов никеля достигала $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л, в то время как при отсутствии соединения проводником эта концентрация была в 4 раза меньше.

Полученные данные подтверждаются результатами изучения поляризационных кривых анодного окисления никеля в фоновом электролите: имеется тафелевский участок в диапазоне потенциалов от –0,55 до –0,37 В, предельный ток наблюдается при потенциалах от –0,36 до –0,1 В (рис. 2). Отметим, что электровосстановление ионов $Au(CN)_2^-$ на золотом электроде с заметной скоростью протекает при потенциалах, более отрицательных, чем –0,15 В (см. рис. 2). Из этого же рисунка следует, что плотность анодного тока при потенциале сопряжения выше, а потенциал более отрицателен при осаждении золота на Ni-P в сравнении с осаждением этого металла на медь (–0,45 и –0,25 В соответственно). Эти данные хорошо согласуются с результатами гравиметрического исследования роста пленок золота и свидетельствуют в пользу электрохимического механизма процессов контактного вытеснения золота из растворов.

В связи с приведенными доказательствами сопряженного с реакцией КВ растворения никеля по механизму коррозии (факт, известный для процессов цементации других металлов [16–19], но не отмечавшийся в литературе для случая осаждения золота на никеле) представлялось важным выяснить причину недостаточного количества меди, переходящей в раствор КВ при осаждении золота (см. табл. 1). Для этого методом Оже-спектроскопии изучали профиль распределения атомов разных элементов в полученных пленках (рис. 3). Результаты этого исследования свидетельствуют о включении в пленки значительного количества меди – от 20 до 80 ат.% и более, различающегося в зависимости от глубины пленок золота. Этот факт означает соосаждение меди с золотом с образованием сплава

Таблица 1

Данные ААС анализа о содержании в растворах химического осаждения (ХО) и контактного вытеснения (КВ) ионов золота и металла подложки (никеля или меди) после осаждения пленок золота на образцы с суммарной площадью 50 дм² в течение 5 мин

Метал подложки	Концентрация золота в растворе, моль/л ×10⁻³		Количество осажденного золота, моль/л ×10⁻³		Концентрация никеля или меди, моль/л ×10⁻³		Мольное соотношение осажденного золота и растворенного металла подложки	
	ХО	КВ	ХО	КВ	ХО	КВ	ХО	КВ
Никель	6,1	8,4	4,0	1,7	6,1	13,2	1:1,5	1:7,7
Медь	4,8	5,6	5,3	4,5	1,1	1,8	5:1	2,5:1

Cu-Au и объясняет недостаток ионов меди в растворах КВ. Меди в пленках золота оказывается столь много, что вполне вероятным ее источником может быть протекание, как и в случае с никелем, сверхстехиометрического растворения меди из подложки. Возможно, это растворение происходит в результате окисления меди растворенным кислородом и образования комплексных соединений с лигандами, находящимися в растворе КВ. Влияние растворенного кислорода на скорость реакции КВ очевидно из сравнения закономерностей роста пленок золота в обычных условиях и из деаэрированных растворов (см. рис. 1, кривые *3* и *3′*). Предположение о протекании побочной реакции растворения меди подтверждается также существованием на поляризационных кривых пика анодного окисления меди в фоновом растворе. Отметим, что на любых стадиях осаждения пленок золота содержание меди в приповерхностных слоях выше, чем в объемной части пленок. Этот факт может указывать на повторное участие в реакции КВ меди, соосаждающейся с золотом.

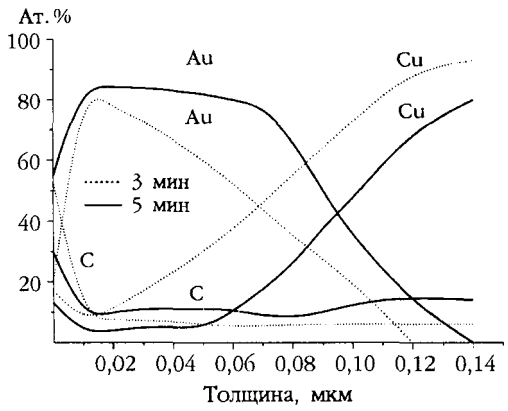


Рис. 3. Распределение элементов в пленках золота, осажденных на медную фольгу из растворов контактного вытеснения

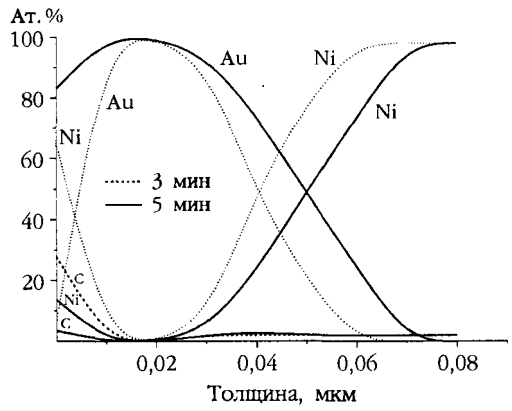


Рис. 4. Распределение атомов в пленках золота, осажденных на Ni-P из растворов контактного вытеснения

В отличие от пленок золота, полученных в процессе КВ на медной фольге, пленки золота на подслое Ni-P в объемной части состоят из чистого золота, что также подтверждается данными Оже-спектроскопии (рис. 4). Вместе с тем профиль распределения атомов по глубине пленок золота свидетельствует о включении небольшого количества атомов никеля в приповерхностную зону пленок. Отсутствие атомов никеля внутри пленок может объясняться быстрым растворением по механизму КВ с осаждением новых порций золота.

Подчеркнем, что в пленках золота, полученных при контактном вытеснении на подложках меди и никеля, практически отсутствует кислород (менее 1 ат. %). Этот факт свидетельствует о том, что включение атомов меди и никеля в пленки золота не является результатом реакции гидролиза, маловероятного в присутствии введенных в раствор лигандов.

По-видимому, в обоих случаях КВ золота на Ni-P и Cu-подслое растворяющийся металл подложки способен соосаждаться вместе с золотом по той причине, что в растворе вблизи поверхности растущей пленки создается зона повышенной концентрации ионов растворяющегося металла и пониженной концентрации ионов золота. Более того, ионы растворяющегося металла могут не успевать связываться в комплексные соединения. В результате электродный потенциал Au^{+}/Au становится более отрицательным, чем электродные потенциалы Ni^{2+}/Ni или Cu^{2+}/Cu, и создаются благоприятные условия восстановления никеля или меди с последующим включением этих металлов в пленки золота. Соосажденный никель вновь участвует в реакции вытеснения золота из раствора и не сохраняется в объемной части пленок. Соосажденная с золотом медь остается включенной в пленки, поскольку не успевает полностью реагировать с ионами золота в растворе, о чем свидетельствует меньшая, чем в случае КВ на никелевой подложке, плотность тока при потенциале сопряжения (см. рис. 2).

Таким образом, детальное изучение процесса КВ золота на подложках из никеля и меди свидетельствует о протекании процессов сверхстехиометрического растворения металла подложки по механизму электрохимической коррозии, стимулируемой образованием гальванопар, и соосаждения вместе с золотом растворяющегося металла. Более того, процессы контактного вытеснения и сверхстехиометрического растворения металла подложки сопровождают химическое восстановление золота из растворов в присутствии гипофосфит-ионов, что объясняет наличие ионов никеля или меди в растворах ХО (см. табл. 1). Отметим, что содержание ионов никеля в этих растворах превышает то, которое могло быть при протекании только реакции КВ. В таком случае становится понятным механизм катализа окисления гипофосфит-ионов, которое не может происходить на поверхности золота (отсутствует пик анодного окисления $H_2PO_2^-$ на золотом электроде), но протекает благодаря включению меди и никеля в приповерхностную зону пленок золота, осаждаемых в процессе ХО (рис. 5). Факт катализа окисления гипофосфит-ионов медью и никелем хорошо известен из литературы [1] и используется при химическом осаждении гипофосфитом покрытий из никеля и реже – из меди. Отсюда следует новый и важный вывод относительно механизма катализа реакции ХО пленок золота гипофосфитом, согласно которому каталитическую активность в окислении $H_2PO_2^-$ проявляет не только металл, находя-

щийся на поверхности подложки, как это отмечается в литературе, но и продукт его растворения и последующего восстановления из раствора. При учете возможности катализа реакции ХО никелем и медью, соосаждающимися с золотом, становится понятным, почему пленки золота в присутствии восстановителя растут до большей предельной толщины (~0,3–0,4 мкм), чем это возможно при контактном вытеснении.

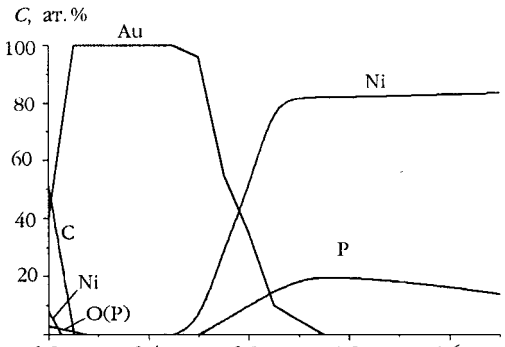


Рис. 5. Распределение атомов золота, никеля, фосфора, углерода и кислорода в пленках золота толщиной 0,3 мкм, полученных в процессе химического осаждения, на Ni-P подложке по данным Оже-спектроскопии

Так, при отсутствии гипофосфит-ионов в растворах предельная толщина пленок не превышает ~0,1 мкм, а рост пленок прекращается в результате замедления анодного окисления металла подложки вследствие резкого уменьшения площади микроанодов и нарастания диффузионных затруднений реакции.

Не менее важным, чем выяснение механизма катализа, является определение причин прекращения роста пленок золота в процессе ХО после достижения ими толщины ~0,3–0,4 мкм (обнаруженного как по данным гравиметрии с поправками на растворение металла подложки, так и при изучении профиля распределения атомов по толщине пленок золота).

Изучение химически осажденных пленок золота методом электронографии, более чувствительным и пригодным для исследования тонких пленок, чем рентгенография, позволило установить, что на поверхности пленок золота, достигших толщины, близкой к предельной, имеются следовые количества AuCN и NiO (табл. 2). Важно, что эти примеси практически отсутствуют на поверхности более тонких пленок толщиной ~0,1–0,2 мкм.

Данные РФЭС исследования пленок золота, осажденных из гипофосфитных растворов до толщины, близкой к предельной ~0,3 мкм, также указывают на наличие атомов никеля, кислорода, углерода и азота на поверхности пленок золота (табл. 3). Атомы трех последних элементов не принадлежат адсорбированным газам и парам, поскольку поверхность перед снятием спектра очищали

Таблица 2

Данные электронографического анализа пленок золота толщиной 0,3 мкм

Эксперимент *d*, Å	Справочные данные о межплоскостных расстояниях, Å [24]			
	Au	AuCN	Ni	NiO
2,50	—	2,54	—	2,40
2,03	2,03	—	2,03	2,08
1,47	1,439	1,467	—	1,474
1,23	1,227	1,244	—	1,258
0,94	0,935	—	—	0,933
0,85	0,832	—	—	0,852
0,78	0,784	—	0,788	—

Таблица 3

Экспериментальные значения энергии связи (*E*, эВ), соответствующие литературным данным [25]

Спектр	Экспериментальная, *E*, эВ	Литературная, *E*, эВ	Соответствующие соединения
Au $4f_{7/2}$	84,2	83,7–84,0	Au
Au $4f_{5/2}$	87,9	87,5–87,7	Au
C 1s	284,6	284,3	C, графит
	286,5	289,0–291,0	$-CO_3^{2-}$
		289,5	–COOR
N 1s	398,7	398,2–399,0	CN^-
O 1s	532,0	531,5	NiO
Ni 2p	854,1	854,0	Ni
	854,8	854,6	NiO

методом кратковременного ионного травления до глубины ~1 нм. Кроме того, в спектрах Au $4f_{5/2}$ и Au $4f_{7/2}$ наблюдается характерное смещение максимумов пиков, подтверждающее присутствие наряду с металлическим золотом цианида одновалентного золота.

Спектр N 1s также имеет сложную форму и его максимум соответствует наличию цианид-ионов (энергия связи 398,7 эВ). О присутствии оксида никеля в приповерхностном слое пленок золота свидетельствует максимум в спектре Ni 2p при энергии связи 854,8 эВ, в то время как пик, характерный для металлического никеля в спектре поверхностных слоев пленок золота, имеющих толщину, близкую к предельной, практически отсутствует.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что возможной причиной прекращения роста пленок золота является пассивация их поверхности цианидом золота (I) и оксидом никеля, которые могут образовываться при протекании реакций распада комплексных соединений и гидролиза. Скорость их формирования становится сопоставимой или даже превышающей скорость обновления растущей поверхности пленок золота по мере замедления контактного вытеснения из-за диффузионных затруднений. Наличие указанных соединений характерно именно для приповерхностных слоев пленок, поскольку атомы кислорода, азота внутри пленок золота практически отсутствуют (см. рис. 5).

Следует, по-видимому, принимать во внимание и такую причину резкого замедления скорости роста пленок после достижения ими определенной толщины, как возникновение омических затруднений при передаче электронов от участков, выполняющих роль микроанодов к участкам, функционирующим в качестве микрокатодов. Рост электросопротивления может быть следствием как увеличения длины проводящей цепи по мере осаждения золота на микрокатодах и растворения металла подложки в порах – микроанодах, так и следствием накопления примесей в приповерхностных слоях пленок.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что именно в случае химического осаждения на подслой Ni-P пленки золота состоят из мелких зерен, размеры которых определяются толщиной пленок, увеличиваясь с ее возрастанием от 15–60 нм при толщине 0,1 мкм до 130–160 нм при толщине 0,3 мкм. Пленки характеризуются очень узким распределением частиц по размерам. Зерна

пленок плотно упакованы, однако имеется большое количество пор, сопоставимых по величине с размерами частиц золота. Необходимо подчеркнуть, что пленки золота, полученные методом ХО, значительно более плотные, содержат меньшее количество пор, чем пленки, осажденные при КВ. Микроструктура пленок золота сильно зависит от морфологии поверхности подложки. Монодисперсность зерен, из которых формируются пленки, однородность и мелкозернистость последних отвечают за создание равномерно распределенных, близко расположенных микрокатодов и микроанодов, на которых протекают процессы КВ и ХО. Установлено, что именно благодаря специфической микроструктуре и составу пленок золота, которые, по сути, являются композиционным ультрамелкозернистым материалом, эти пленки обладают достаточно высокой износостойкостью, защитными свойствами и способностью к ультразвуковой сварке. Врастание ультрадисперсных зерен золота между зернами никеля в зоне раздела пленка–подложка обеспечивает прочное адгезионное взаимодействие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования реакций химического осаждения золота из растворов при восстановлении этого металла гипофосфитом натрия, а также реакций контактного вытеснения золота из растворов позволили установить ряд новых, не описанных в литературе применительно к указанным реакциям, особенностей и закономерностей, к которым относятся следующие:

1. Осаждение пленки золота на подложке из никеля по реакции контактного вытеснения золота из раствора сопровождается параллельной и интенсифицируемой вследствие образования гальванопар реакцией вытеснения водорода растворяющимся никелем. Самостоятельно растворение никеля в аналогичном растворе, но в отсутствие соли золота происходит медленно и малозаметно. Аналогичное сверхстехиометрическое растворение металла подложки по коррозионному механизму наблюдается при осаждении пленок золота на подложки из меди, медь окисляется растворенным кислородом.

2. Химическое восстановление Au(I) гипофосфитом сопровождается реакциями контактного вытеснения и сверхстехиометрического растворения металла подложки, что установлено на примерах осаждения пленок золота на подложки из никеля и меди.

3. Осаждение пленок золота сопровождается частичным восстановлением растворившегося никеля, который, осаждаясь на поверхность растущих пленок, участвует в реакции контактного вытеснения золота. Аналогичные процессы протекают при осаждении золота на подложке из меди. В результате, в объеме пленок никель отсутствует, а в приповерхностной зоне толщиной до 40–50 нм его содержание достигает 2–4 ат. %. Содержание меди в пленках золота значительно выше (до 10–20 ат. %), медь присутствует не только на поверхности, но и в объеме пленок золота.

4. Наличие никеля (или меди) на поверхности растущих из гипофосфитных растворов пленок золота может обусловливать каталитическую активность этих пленок в реакции окисления гипофосфита, а также способствовать продолжению

реакции контактного вытеснения. Эта реакция продолжается при осаждении пленок золота в присутствии восстановителя с участием соосаждаемого металла (никеля или меди).

5. Причиной прекращения роста пленок золота при химическом осаждении из дицианоауратных растворов является образование на их поверхности следовых количеств AuCN, а также окисление металла подложки.

6. Параллельное протекание ряда физических и химических процессов при химическом осаждении пленок золота гипофосфитом из дицианоауратных растворов приводит к формированию тонкопленочного композиционного наноструктурированного материала с пассивированной поверхностью, что обусловливает необычные для тонких пленок свойства – износостойкость, стабильную при хранении способность к ультразвуковой сварке, хорошую адгезию к подложке, защитные свойства и декоративный внешний вид.

Полученная информация послужила основой создания технологического процесса химического осаждения золотых покрытий, внедренного в электронной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1987.

2. *Мелащенко Н. Ф.* Гальванические покрытия благородными металлами: Справ. М., 1993.

3. *Yoshiki H., Kanazawa K., Hashimoto K., Fujishima A.* // Electrochem. and Solid-State Lett. 1998. V. 1, № 4. P. 162–164.

4. *Iacovangelo C. D., Zaroch K. P.* // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138, № 4. P. 983–988.

5. *Okinaka J.* // AIFM Galvanotec. Nuove Finuture. 1992. V. 2, № 2. P. 72–91.

6. *Лось А. А., Воробьева Т. Н.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1998. № 2. С. 5–9.

7. *Воробьева Т. Н.* // Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии: Автореф. докл. 2-й Междунар. конф., С.-Петербург, Петергоф, 21–25 июня 1998 г. / РАН, С.-Петербург. гос. ун-т, Учебно-науч. центр химии. СПб., 1998. С. 44–45.

8. *Лось А. А., Воробьева Т. Н.* // Материалы, технологии, инструменты. 1998. Т. 3, № 2. С. 135.

9. *Воробьева Т. Н., Римская А. А., Свиридов В. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1999. № 3. С. 3–10.

10. *Римская А. А., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В.* // Гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф., Москва, 1–3 июня 1999 г. / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 1999. С. 101–102.

11. *Римская А. А., Воробьева Т. Н.* // Благородные и редкие металлы: Сб. информационных материалов 3-й междунар. конф., 19–22 сент. 2000 г., Донецк–Святогорск. С. 226.

12. *Rimskaya A. A., Vorobyova T. N., Sviridov V. V., Kasparov K. N.* // VII Intern. Conf. of Physics and Technology of Thin Films. 4–8 Oct. 1999., Ivano-Frankivsk. P. 173.

13. *Vorobyova T. N., Rimskaya A. A., Poznyak S. K.* The Side Processes Accompaning Gold Cementation on Nickel and Copper // Metal Finish. (в печати).

14. *Walton F. R.* // J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108, № 8. P. 763–767.

15. *Bindra P., Tweedie J.* // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130, № 5. P. 1112–1114.

16. *Khudenko B. M.* // J. Environ. Eng. 1987. V. 113, № 4. P. 681–702.

17. *Polcaro A. M., Palmas S., Dernini S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 3090–3095.

18. *Zaghib R., Chainet E., Nguyen B.* // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144, № 11. P. 3774–3776.

19. *Струков Г. В., Кедров В. В., Струкова Т. К., Классен Н. В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. № 2. С. 27–31.

20. *Power G. P., Ritchie I. M.* // Aust. J. Chem. 1976. V. 29. P. 699–709.

21. *Санчес Ф. Э., Виноградова-Волжинская Е. Г., Карбасов Б. Г., Ротинян А. Л.* // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61, № 10. С. 2347–2350.

22. *Iacovangelo C. D.* // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138, № 4. P. 976–982.

23. *Ohno I., Haruyama S.* // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132, № 10. P. 2323–2330.

24. *Миркин Л. И.* Рентгеноструктурный анализ: Справ. руководство. М., 1981. Т. 1–2.

25. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. М., 1987.

31. Зак. 2459.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.182'183 + 546.682 + 543.272

М. И. ИВАНОВСКАЯ

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ОКСИДЫ КАК НОСИТЕЛИ АКТИВНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

ВВЕДЕНИЕ

В данной статье обобщены результаты исследований природы газовой чувствительности ультрадисперсных оксидов металлов с полупроводниковыми свойствами, выполненных группой сотрудников НИИ ФХП БГУ в последние годы. Особенность этих исследований состоит в том, что газочувствительные оксидные слои в виде керамики, толстых и тонких пленок формируются золь-гель методом с использованием коллоидных растворов гидроксидов металлов, стабилизированных различными веществами (органическими и неорганическими кислотами, ПАВ, связующими). Обзор работ по изучению методов синтеза оксидных систем, процессов их формирования и особенностей структурно-фазового состояния приведен в [1–3].

Разработанный нами золь-гель метод синтеза оксидных структур, в отличие от традиционно используемых методов напыления пленок и спекания порошков (при формировании керамики), позволяет разнообразить структурно-фазовое состояние сложнооксидных систем за счет изменения условий синтеза, варьирования соотношения количества компонентов и условий термообработки, что благоприятствует формированию в некоторых условиях термообработки метастабильных оксидных фаз с высокой концентрацией дефектов, стабилизации ионов в необычных степенях окисления, сильному взаимодействию между компонентами, приводящему к изменению их электронного состояния. Указанные особенности структуры влияют на электрофизические, адсорбционно-каталитические и газочувствительные свойства систем при использовании их в качестве сенсоров [4, 5].

Основная тенденция исследований последних лет в области газовых сенсоров – преобладание в научных исследованиях работ по изучению тонко- и толстопленочных сенсоров, в отличие от предшествующих работ, в которых изучались преимущественно керамические сенсоры. Результаты наших исследований свойств керамических термокаталитических и полупроводниковых сенсоров и их практическое использование рассмотрены в работах [6–14].

Наиболее актуальной проблемой исследований в области газовых сенсоров является выявление путей регулирования чувствительности и селективности сенсоров к отдельным газам в газовых смесях. Решение этой проблемы невозможно без углубленного изучения механизма воздействия молекул газов на поверхность

полупроводниковых оксидов и выявления процессов, ответственных за изменение некоторых характеристик полупроводниковых материалов (электропроводности, работы выхода и др.), регистрируемых как выходной сигнал сенсоров. Тонкие пленки являются удобными объектами для изучения процессов, протекающих на границе между газовой средой и поверхностью твердого тела.

1. ПРИРОДА ГАЗОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ

В большинстве исследований газочувствительных свойств тонкопленочных сенсоров рассматривается адсорбционная модель детектирования частиц различных газов на металлоксидных сенсорах. Эта модель предполагает участие в процессе детектирования только адсорбированных форм кислорода и анализируемого газа. Предполагается, что электропроводность оксидов на воздухе определяется степенью заполнения их поверхности адсорбированным в заряженном состоянии кислородом. В полупроводниковых оксидах *n*-типа (SnO_2, In_2O_3), которые преимущественно используются в качестве чувствительных материалов, проводимость обусловлена присутствием кислородных вакансий и свободных электронов, которые и связываются адсорбированным кислородом:

$$[e] + O_2 \rightarrow O_2^- + [V_O];$$
$$2[e] + O_2 \rightarrow 2O^-.$$

Частицы анализируемого газа изменяют степень заполнения поверхности кислородом: молекулы газов электронодонорного типа уменьшают содержание кислорода, а электроноакцепторного типа – увеличивают. В результате этих процессов или освобождаются электроны проводимости, или связываются дополнительные. Эти процессы могут быть представлены схемами:

$$O^- + CO \rightarrow CO_2 + [e];$$
$$[e] + NO_2 \rightarrow NO_2^- + [V_O].$$

Анализ литературных и собственных экспериментальных данных [15, 16] показывает, что такой механизм детектирования является одним из возможных и экспериментально подтверждается в случае хорошо окисленных оксидных структур. В случае простых оксидов со структурой, близкой к стехиометрической, воздействие молекул газовой среды не доходит до образования дефекта, а завершается переносом заряда и десорбцией.

Но существуют многочисленные экспериментальные данные, которые невозможно объяснить только с позиций адсорбционной модели детектирования. Важно отметить, что при условии выполнимости только адсорбционной модели практически не существует возможностей различить сигналы от разных по химической природе веществ, но воздействующих на оксидную полупроводниковую поверхность как доноры или как акцепторы электронов.

При рассмотрении механизма детектирования газов различной химической природы на сложнооксидных системах необходимо учитывать возможность химического взаимодействия между газовой фазой и оксидной поверхностью, участие

решеточного кислорода в этом процессе и связанное с окислительно-восстановительными превращениями обратимое изменение состава поверхностного оксидного слоя, обусловливающее изменение электропроводности. При протекании окислительно-восстановительных реакций между газовой фазой и оксидной поверхностью возможны изменение валентного состояния атомов, координационного окружения, появление анионных вакансий и других структурных дефектов, что вызывает изменение энергии связи металл–кислород и положения уровня Ферми в оксиде. Участие в окислительно-восстановительной реакции с газовой фазой характерно в первую очередь для частично восстановленных (нестехиометрических) оксидных структур. Такие структуры, как отмечено выше, образуются при синтезе их золь-гель методом, основанном на термической дегидратации коллоидных систем гидроксидов металлов.

Следует отметить, что принадлежность некоторых адсорбированных молекул к донорному или акцепторному типу определяется не только их собственной природой, но и природой оксида, на котором происходит адсорбция. Это в полной мере относится к молекулам CO и NO_2. Важную роль при детектировании таких веществ играют дисперсность, дефектность структуры и состояние поверхности оксида. Поэтому при детектировании CO мы наблюдаем в отдельных случаях изменение электропроводности, характерное для воздействия частиц акцепторного типа [17]. Имеются сведения о том, что на хорошо окисленной поверхности оксидов CO ведет себя как донор, а на частично восстановленной – как акцептор электронов. На характер поведения CO при адсорбции на оксидной поверхности оказывают влияние и адсорбированные OH-группы [12].

Всестороннее изучение процессов взаимодействия молекул газов с оксидной поверхностью позволит выявить имеющиеся различия в механизме процессов, ответственных за изменение электрических параметров оксидного слоя и использовать эти различия для селективного определения отдельных газов в газовых смесях.

2. ОСНОВНЫЕ ПУТИ УПРАВЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Анализ собственных экспериментальных результатов и литературных данных по газочувствительным свойствам оксидных систем позволяет прийти к заключению, что наиболее эффективными путями достижения высокой чувствительности и селективности сенсоров к отдельным газам являются: 1) использование газочувствительных слоев сложного химического состава, содержащих компоненты, существенно изменяющие электронные и/или адсорбционно-каталитические свойства оксидной системы или непосредственно участвующие в процессе детектирования; 2) регулирование температуры газочувствительного оксидного слоя с учетом выявленных различий в оптимальной температуре детектирования отдельных компонентов газовой смеси.

Установлено, что активные элементы, в качестве которых нами использованы преимущественно ионы металлов переменной валентности, при гомогенном распределении их в оксидной полупроводниковой матрице могут влиять на газочув-

ствительные свойства оксидной системы двумя путями. Во-первых, они изменяют электронные и каталитические свойства системы в целом через изменение положения уровня Ферми и энергии связи металл–кислород в оксиде. Во-вторых, их присутствие в системе обусловливает появление центров адсорбции иной природы, что вызывает изменение характера взаимодействия анализируемых газов с оксидной поверхностью. В легированных оксидных системах при воздействии газовой фазы необходимо учитывать как химические изменения, происходящие в оксидной матрице, так и изменения в состоянии ионов легирующего металла. Изменение положения уровня Ферми в оксидной системе по-разному сказывается на эффективности хемосорбции молекул донорного и акцепторного типа, а следовательно, и на чувствительности оксидной системы к газам различной химической природы. Изменение энергии связи кислорода с поверхностью оксида оказывает влияние на активность оксида как катализатора реакции полного окисления, что важно при детектировании углеводородов, но не влияет на каталитические свойства в реакциях парциального окисления, эффективность которых определяется спецификой взаимодействия анализируемого газа с поверхностью оксида. Протекание реакций парциального окисления на оксидной поверхности возможно в случае детектирования молекул таких органических соединений, как спирты, альдегиды.

3. МЕХАНИЗМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГАЗОВ И ПРОБЛЕМА СЕЛЕКТИВНОСТИ СЕНСОРОВ

3.1. МЕХАНИЗМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ CO И CH_4

Величина выходного сигнала на CO тонкопленочных сенсоров с чувствительными слоями разного химического состава имеет два максимума чувствительности: при 250 и 400 °C (рис. 1).

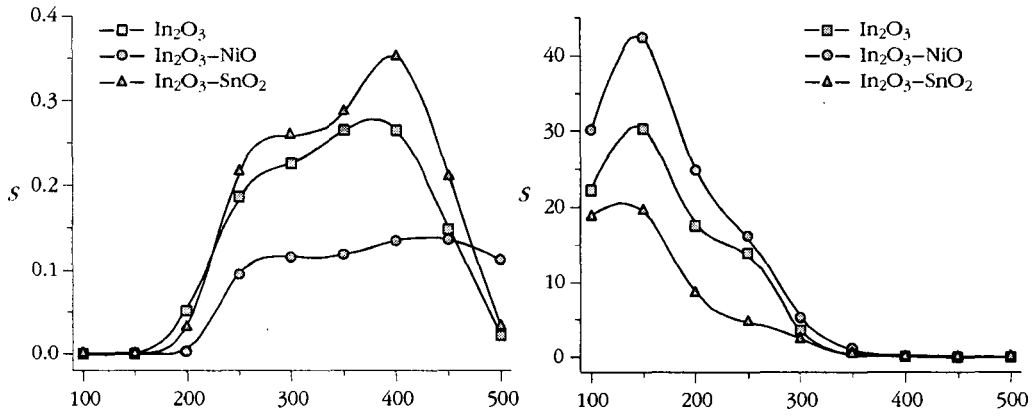


Рис. 1. Зависимость выходного сигнала (*S*) тонкопленочных сенсоров различного состава от рабочей температуры при детектировании CO (50 ppm) (*а*) и NO_2 (1 ppm) (*б*)

32. Зак. 2459

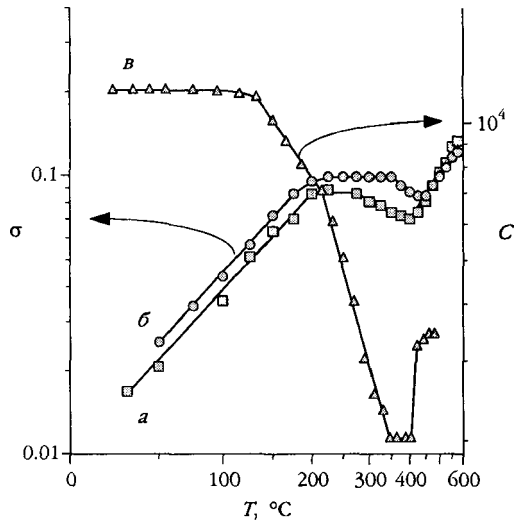


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности σ ($Ом^{-1}$ $см^{-1}$) In_2O_3 на воздухе (*а*) и в CO-воздушной среде (0,11 об. % CO) (*б*) и зависимость концентрации CO (отн. ед.) от температуры при окислении на модельном In_2O_3-катализаторе (*в*)

На температурной зависимости электропроводности In_2O_3 имеются два участка экспоненциального возрастания электропроводности с увеличением температуры и минимум между ними при 400 °C (рис. 2). В низкотемпературной области (⩽200 °C) энергия активации проводимости составляет 0,1 эВ, в высокотемпературной (>400 °C) – 0,18–0,20 эВ. Наблюдаемая температурная зависимость электропроводности характерна для полупроводниковых материалов с примесной проводимостью при низких и собственной проводимостью при высоких температурах.

Электропроводность In_2O_3, по данным многих исследователей, определяется эффективностью обмена электронами между присутствующими в In_2O_3 ионами In^{3+}, In^{2+}, In^{+}. При низких температурах осуществляется зонный механизм переноса заряда в результате перекрывания уровней In^{2+} и In^{+}. Образование In^{2+} происходит при недостатке кислорода в решетке In_2O_3:

$$In_2O_3 \rightarrow In^{3+}_{2-x}In^{2+}_xO_{3-x}[F]_x + 1/2\,xO_2.$$

Присутствие In^{2+} и *F*-центров установлено нами методом ЭПР [18]. Уширение сигналов и плохое разрешение СТС от ядер $^{113, 115}In$ в спектрах ЭПР при температуре –196 °C указывает на делокализацию неспаренных электронов в кристаллической решетке In_2O_3. Ионы In^{+} в In_2O_3 могут появляться в результате процесса:

$$2In^{2+} \leftrightarrow In^{+} + In^{3+}.$$

Электропроводность In_2O_3 в CO-воздушной среде (0,1 % CO) выше, чем на воздухе при температуре до 450 °C (см. рис. 2), а при более высокой температуре различий в электропроводности In_2O_3 на воздухе и в CO-воздушной смеси практически нет. Максимальное различие электропроводности In_2O_3 на воздухе и в CO-воздушной смеси наблюдается при температуре 350 °C, соответствующей второму максимуму чувствительности тонкопленочных сенсоров к CO.

Методом термопрограммируемого катализа установлены две температурные области эффективного окисления CO на In_2O_3 (см. рис. 2, *в*): 120–225 °C и 225–350 °C с разной энергией активации. Максимальная степень превращения CO на In_2O_3-катализаторах наблюдается при 350-400 °C.

Таким образом, наблюдается корреляция между температурной зависимостью электропроводности In_2O_3 и эффективностью окисления CO на In_2O_3, что находит отражение и в температурной зависимости выходного сигнала сенсоров на CO. В температурной области максимума чувствительности In_2O_3 к CO (350–400 °C) на

поверхности оксидов *n*-типа концентрация адсорбированного кислорода невелика. Отметим, что присутствие радикальных форм кислорода (O^-, O_2^-) на поверхности In_2O_3, в отличие от SnO_2 и TiO_2, не обнаружено методом ЭПР и при других режимах термообработки. Однако методом ЭПР установлено изменение стехиометрии In_2O_3 при воздействии CO (увеличение содержания *F*-центров и In^{2+}) [17–19]. Нарушение стехиометрии подтверждает окислительно-восстановительный механизм изменения электропроводности при воздействии CO. Поэтому можно предположить, что при 350 °C в окислении CO на In_2O_3 участвует решеточный кислород, а роль адсорбированного кислорода состоит в «залечивании» образующихся при этом структурных дефектов – кислородных вакансий и окислении In^{2+}. На окислительно-восстановительный механизм изменения электропроводности In_2O_3 при 350–400 °C (попеременное восстановление-окисление с раздельным взаимодействием компонентов) указывают также данные о каталитической активности In_2O_3 в реакции окисления CO и температурной зависимости электропроводности.

Активация решеточного кислорода и его уход сопровождаются частичным изменением степени окисления In^{3+} до In^{2+} (In^+) и стабилизацией электронов в кислородных вакансиях:

$$O^{2-}_{\text{реш}} \rightarrow O^- + e^-,$$
$$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+},$$
$$[V_O] + e^- \rightarrow [V_O^-] \text{ (или } F\text{-центр)}.$$

Окисление CO и восстановление поверхности In_2O_3 может происходить по следующим схемам:

$$O^- + CO + In^{3+} \rightarrow In^{2+} + CO_2,$$
$$O^- + CO + In^{3+} \rightarrow In^{3+} + CO_2 + [V_O^-].$$

Реокисление поверхности происходит при адсорбции кислорода из газовой фазы:

$$In^{2+} + O_2 \rightarrow In^{3+} + O_{2\,\text{адс}}^-;$$
$$O_{2\,\text{адс}}^- + e^- \rightarrow 2O_{\text{адс}}^-;$$
$$2O_{\text{адс}}^- + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}_{\text{реш}}.$$

Чувствительность In_2O_3 к CO в высокотемпературной области связана с высокой активностью $O^{2-}_{\text{реш}}$ в In_2O_3.

В низкотемпературной области преобладает взаимодействие CO с оксидной поверхностью в режиме катализа с низкой энергией активации, который осуществляется путем перераспределения связей в промежуточном комплексе при участии адсорбированного кислорода. Механизм катализа предполагает, что в промежуточное химическое взаимодействие с поверхностью оксида – катализатора вступают совместно оба реагента (CO, O_2) и при этом реализуется процесс детектирования по механизму ассоциативного типа [20]. Для низкотемпературного переноса заряда важное значение имеет присутствие в оксидной системе ионов металлов в определенном состоянии – валентности, координационном окружении, способных образовывать активные комплексы с адсорбированными CO и O_2. В таком промежуточном комплексе происходит перенос электрона на кислород с образованием радикалов O^- и O_2^-. Окисление CO происходит по радикальному механизму:

$$2CO + O_2^- \rightarrow 2CO_2 + e^-;$$
$$CO + O^- \rightarrow CO_2 + e^-.$$

Как правило, детектирование метана и других углеводородов на металлоксидных сенсорах наиболее эффективно протекает при более высокой температуре, чем детектирование CO. Это связано с тем, что для активации молекул метана и их окисления требуется участие решеточного кислорода. Однако на керамических слоях из индивидуальных оксидов индия и олова разница в температуре оптимального детектирования метана и монооксида углерода недостаточно велика, чтобы можно было путем контроля рабочей температуры сенсоров полностью разделить сигналы от этих газов [5, 7]. В случае тонкопленочных сенсоров на основе SnO_2 различие в оптимальной температуре детектирования CO и CH_4 весьма значительно и, как показано нами в работах [21, 22], может быть использовано для селективного определения метана в присутствии CO. У тонкопленочных SnO_2- и SnO_2-Pd-сенсоров при ⩾450 °C отсутствует чувствительность к CO, а максимум чувствительности к CH_4 достигается при 560 °C.

Для селективного определения CO в присутствии углеводородов необходимо введение каталитически активных элементов, которые повышали бы эффективность протекания реакции окисления CO по ассоциативному механизму, который реализуется при более низкой температуре, чем стадийный механизм с участием решеточного кислорода. Такими элементами могут быть ионы некоторых переходных металлов, способные катализировать окисление CO через образование в своей координационной сфере активных комплексов с CO и адсорбированным кислородом. Нами установлено, что селективного определения CO с удовлетворительной пороговой чувствительностью можно достичь при невысокой рабочей температуре (200–250 °C) на керамических сенсорах с чувствительными слоями из оксида индия, легированного никелем, и диоксида олова, легированного молибденом [11, 12]. Методом ЭПР доказано, что в структуре $NiO–In_2O_3$ центрами адсорбции CO являются координационно-ненасыщенные ионы Ni^{3+}, сформированные и стабилизированные в кристаллической решетке In_2O_3 при термической дегидратации золя гидроксида индия в присутствии ионов Ni^{2+}. На поверхности $NiO–In_2O_3$ при невысокой температуре преобладает ассоциативный механизм окисления CO и тормозится протекание процесса окисления по стадийному механизму, который может эффективно происходить на индивидуальном оксиде индия. В комплексах [Ni^{3+}–CO] перераспределение электронной плотности осуществляется непосредственно между CO и Ni^{3+}. На протекание такого процесса указывает обнаруженное методом ЭПР восстановление Ni^{3+} до Ni^{+} после воздействия CO при 200 °C и присутствие на поверхности оксида комплексов Ni^{+}–CO. В $NiO–In_2O_3$, в отличие от In_2O_3, после воздействия CO при 400 °C изменения концентрации In^{2+} и *F*-центров не происходит. Как установлено нами [12], при 400 °C имеет место высокопрочная адсорбция CO на поверхности $NiO–In_2O_3$, затрудняющая процесс детектирования CO.

3.2. МЕХАНИЗМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ NO_2

Выходной сигнал тонкопленочных сенсоров на основе In_2O_3 на NO_2 и CO изменяется противоположным образом при изменении температуры сенсоров и при введении примесей (см. рис. 1, *б*). При этом чувствительность тонкопленочных сенсоров к CO отсутствует полностью в области низких температур (до 200 °C).

Чувствительность к NO_2 при этом велика и достигает максимума при 150 °С. Аналогичная температурная зависимость чувствительности к CO и NO_2 наблюдается и в случае тонкопленочных сенсоров на основе SnO_2 [21, 22]. Путем контроля рабочей температуры сенсоров можно эффективно детектировать NO_2 в присутствии CO и других газов донорного типа.

Возможность детектирования низких концентраций NO_2 в воздушной среде в области невысоких температур может быть объяснена высокой химической активностью NO_2. На хорошо окисленных оксидных поверхностях наблюдается молекулярная адсорбция NO_2, тогда как на частично восстановленных – диссоциативная. В области невысоких температур (~150 °С) центрами хемосорбции NO_2 являются частично восстановленные катионы – In^{2+} в случае In_2O_3. Хемосорбированные молекулы NO_2 окисляют дефекты структуры оксида – ионы металла (In^{2+}) и кислородные вакансии, повышая концентрацию кислорода на поверхности оксидной пленки. Методом РФЭС показано, что после воздействия NO_2 на поверхности In_2O_3 увеличивается концентрация адсорбированного кислорода, преимущественно O^-, при этом азотсодержащих соединений на поверхности In_2O_3 не обнаружено (см. таблицу).

При хемосорбции NO_2 на In^{2+} происходит разрыв связи N–O и окисление $In^{2+} \rightarrow In^{3+}$. При этом энергия разрыва связи N–O должна компенсироваться энергией образования связи In–O, что с учетом величин энергии связей возможно.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить следующую схему детектирования NO_2 на In_2O_3 (без учета элементарных стадий):

$$In^{2+} + NO_{2,\text{газ}} \rightarrow In^{2+}\text{–}NO_{2,\text{адс}} \rightarrow In^{3+}\text{–}O^- + NO,$$
$$In^{2+} + NO_{\text{газ}} \rightarrow In^{2+}\text{–}NO_{\text{адс}} \rightarrow In^{3+}\text{–}O^- + 1/2\,N_2,$$
$$In^{3+}\text{–}O^- \rightarrow In^{2+} + 1/2\,O_2.$$

Из представленных данных следует, что наиболее активной по отношению к NO_2 является система In_2O_3–NiO с наибольшей степенью отклонения от стехиометрии. Концентрация In^{2+}, по данным ЭПР, убывает в ряду оксидных систем так же, как и чувствительность к NO_2 [17].

3.3. О РАЗЛИЧИЯХ В МЕХАНИЗМЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ NO_2 И O_3

Тонкопленочные сенсоры на основе In_2O_3 характеризуются высокой чувствительностью к NO_2 и O_3. Максимум чувствительности In_2O_3 к этим газам находится в одной

Результаты РФЭС-исследования пленок In_2O_3 после термообработки в различных газовых средах

Параметры		Воздух, 700 °С, 1 ч		NO_2, 1×10^2 Па; 200 °С; 0,5 ч		Вакуум, 1×10^{-4} Па; 200 °С; 0,5 ч		O_2, 1×10^4 Па; 200 °С, 0,5 ч	
In $3d_{5/2}$, $E_{св}$, эВ		444,9		444,8		444,8		444,8	
In $3d_{5/2}$, ПШПВ, эВ		1,6		1,5		1,5		1,6	
O 1s-I, $E_{св}$, эВ	%	530,8	75	530,8	60	530,8	90	530,8	75
O 1s-II, $E_{св}$, эВ	%	533,0	25	533,0	40	533,0	10	533,0	25
n_O/n_{In}		1,6		1,9		1,5		1,7	

33. Зак. 2459.

и той же температурной области – 100–150 °С. Для разделения сигналов от этих газов необходимо выявить возможные различия в механизме их детектирования.

Механизм детектирования O_3 и NO_2 на оксидных пленочных сенсорах при 100–200 °С можно представить в виде двух стадий (без учета элементарных стадий реакций).

Первая стадия процесса детектирования для O_3 и NO_2 завершается хемосорбцией кислорода:

$$O_{3,\text{газ}} + (Z)_S \leftrightarrow (ZO)_S + O_{2,\text{газ}}, \quad (1)$$

$$NO_{2,\text{газ}} + (Z)_S \leftrightarrow (ZO)_S + NO_{\text{газ}}. \quad (2)$$

Центрами хемосорбции $(Z)_S$ в In_2O_3 могут быть In^{2+} и *F*-центры, $(ZO)_S$ в In_2O_3 представляют собой $(In^{3+}–O^-)_S$, $(V_O–O^-)_S$.

Вторая стадия процесса – удаление хемосорброванного кислорода – имеет некоторые различия. При детектировании O_3 удаление хемосорбированного кислорода с поверхности оксида может протекать по двум механизмам:
в результате бимолекулярной реакции взаимодействия O_3 с хемосорбированным кислородом

$$O_{3,\text{газ}} + (ZO)_S \leftrightarrow (Z)_S + 2O_{2,\text{газ}}, \quad (3)$$

путем десорбции кислорода

$$2(ZO)_S \leftrightarrow 2(Z)_S + O_{2,\text{газ}}. \quad (4)$$

Реакция (4) тормозится кислородом газовой фазы. Скорость ассоциативной десорбции (3) значительно превышает скорость прямой десорбции (4) и преобладает при низких температурах. С повышением температуры повышается вероятность протекания реакции (4), и при ≥200 °С она становится преобладающей.

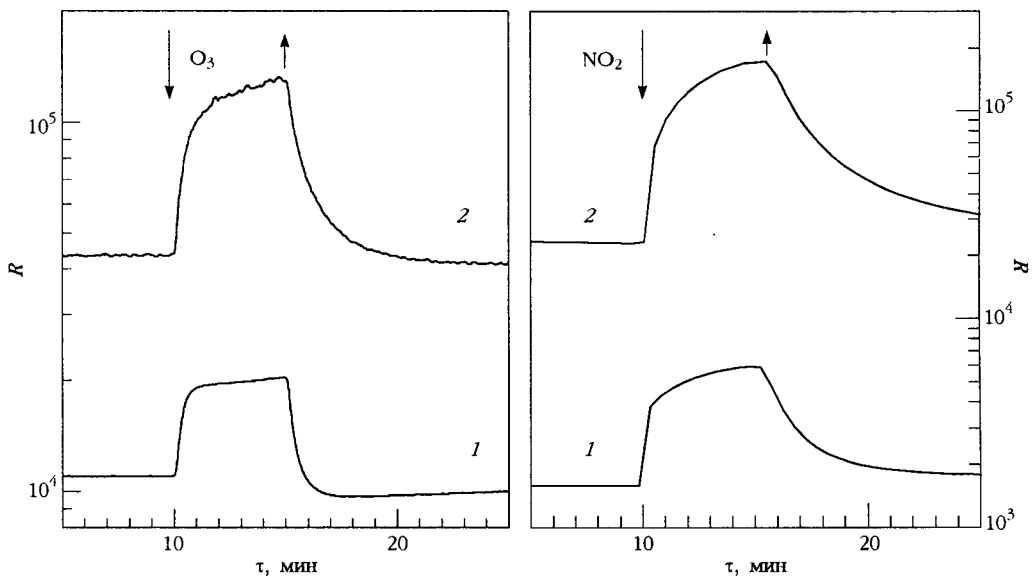


Рис. 3. Динамика изменения сопротивления *R* (Ом) In_2O_3- (*1*) и In_2O_3–MoO_3-сенсоров (*2*) при 200 °С и воздействии 400 ppb O_3 и NO_2 в воздухе

В случае NO_2 десорбция кислорода возможна только по реакции (4), эффективность которой с повышением температуры возрастает. Эта реакция является лимитирующей при разложении NO_2 на оксидах. На это указывает длительное время релаксации параметров сенсоров после воздействия NO_2 и его зависимость от температуры (рис. 3).

Рассмотренные различия в механизме взаимодействия O_3 и NO_2 с оксидами могут быть использованы для изменения характеристик сенсоров на основе оксидных пленок по отношению к этим газам. Введение в In_2O_3 примесей, повышающих энергию связи металл–кислород, а также создающих центры адсорбции с высокой энергией связи с кислородом (например, Mo^{5+}), приводит к повышению температуры детектирования NO_2 на In_2O_3-сенсорах [23]. В случае пленок In_2O_3-NiO с высокой степенью отклонения от стехиометрии оптимальная температура детектирования озона остается низкой.

3.4. МЕХАНИЗМ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ СПИРТА

Известно, что оксиды металлов с высокой энергией связи с кислородом, в том числе и MoO_3, могут быть эффективными катализаторами парциального окисления и характеризуются высокой селективностью в различных процессах, в том числе в превращении метанола в формальдегид. Для эффективного протекания реакций парциального окисления необходима активация не кислорода, как в случае окисления углеводородов, а молекул спирта. Превращение молекул спирта на оксидных поверхностях может протекать по двум реакциям:

реакции дегидрирования: $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + SH_2$;
реакции дегидратации: $CH_3CH_2OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$.

Из имеющихся в литературе данных следует, что реакция дегидрирования протекает преимущественно на оксидах с основными свойствами и требует более высоких температур, чем реакция дегидратации. Реакция дегидратации является типичным примером кислотно-основной реакции и преобладает при более низких температурах на оксидах с кислотными свойствами. Детектирование этанола на SnO_2, по данным [24], идет по механизму дегидрирования. На SnO_2 молекулы этанола адсорбируются на атомах олова, процесс идет с отщеплением H от OH-группы и образованием альдегида CH_3CHO.

MoO_3 является типичным кислотным катализатором. Однако свойства MoO_3 как кислотного катализатора проявляются только при образовании объемной фазы. В случае многокомпонентных оксидных систем могут наблюдаться сложные зависимости в реакциях превращения спиртов. Часто закономерности изменения каталитической активности в кислотных реакциях противоположны найденным для окислительно-восстановительных реакций. Нами установлено, что при введении MoO_3 в SnO_2 чувствительность пленок к CH_4, CO и NO_2 снижается [25]. Но при этом увеличивается выходной сигнал на этанол и снижается температуры оптимального детектирования этанола и метанола с 400 до 300 °C (рис. 4).

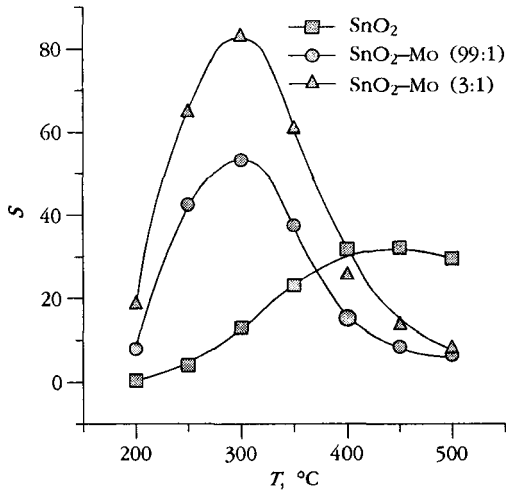


Рис. 4. Зависимость выходного сигнала *S* (отн. ед.) SnO_2 и SnO_2–MoO_3 тонкопленочных сенсоров к этанолу (500 ppm) от рабочей температуры

Известно, что MoO_3 обладает низкой активностью в реакциях глубокого окисления и при образовании твердого раствора MoO_3–SnO_2 снижает активность SnO_2. Причина низкой активности MoO_3 – высокая энергия связи металл–кислород и ее повышение в SnO_2 при введении молибдена затрудняет адсорбцию электроноакцепторных молекул NO_2 на MoO_3–SnO_2 и активацию кислорода для окисления CH_4 и CO.

Известно, что сложнооксидные молибденсодержащие системы являются эффективными катализаторами окислительного дегидрирования спиртов:

$$CH_3CH_2OH + SO_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O.$$

Имеются данные о том, что метанол на молибденсодержащих оксидных системах *окисляется по стадийному механизму*. В процессах парциального окисления (в отличие от глубокого окисления) скорость реакции определяется не энергией связи кислорода в оксидном катализаторе, а спецификой взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью катализатора. Высказываются предположения, что связь Mo=O обладает избирательной способностью к разрыву связи C–H с отщеплением H. По данным ЭПР и оптической спектроскопии, после воздействия спирта возрастает концентрация Mo(V) в Mo–SnO_2 [26, 27]. Состояния Mo(VI) ↔ Mo(V) действуют при протекании реакции окисления спирта как центры электронного обмена, а *ионы кислорода решетки оксида участвуют в экстракции протона*. Активные состояния кислорода O^-, необходимые для отщепления водорода, возникают за счет передачи электронов поверхностным ионам Mo(VI) с восстановлением их до Mo(V). Восстановленный после взаимодействия с молекулами спирта катализатор MoO_3–SnO_2 реокисляется кислородом из газовой фазы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что молибден в виде Mo(VI) и Mo(V), находящийся в кристаллической решетке SnO_2, выполняет роль каталитически активной добавки, повышающей эффективность реакции окислительного дегидрирования спиртов. На тонкопленочных сенсорах MoO_3–SnO_2 при 300 °C достигается селективное определение этанола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных результатов по изучению газочувствительных свойств синтезированных оксидных систем, изменению их электропроводности и каталитической активности позволил установить механизм детектиро-

вания газов различной химической природы. На основании выявленных различий в механизмах процессов, ответственных за изменение электропроводности оксидных материалов, предложены принципы выбора газочувствительных материалов для селективного анализа газов различной химической природы (CO, CH_4, NO_2, O_3, паров спирта).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Свиридов В. В.* // Синтез, структура и свойства неорган. веществ и коллоид. систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 121–137.
2. *Свиридов В. В., Браницкий Г. А.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 293–322.
3. *Ивановская М. И.* // Синтез, структура и свойства неорган. веществ и коллоид. систем. Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 144–152.
4. *Ivanovskaya M.* // Electron Technology. 2000. V. 33. P. 108–112.
5. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Gurlo A.* // The MTEC 2000: Int. Conf. on Sensors and Transducers. Birmingham, 2000. P. 27–34.
6. *Браницкий Г. А., Баран С. В., Ивановская М. И.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1992. С. 3–11.
7. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Orlik D., Gurlo A.* // Microsystems Technology Activities in Baltic Region: Proc. of VIth NEXUSPAN Workshop / Ed.:V. Snitka. Kaunas, 1999. P. 69–72.
8. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Gurlo A.* // VIII Int. Meeting on Chemical Sensors, Basel, 2–5 July 2000. P. 94.
9. *Орлик Д. Р., Ивановская М. И., Гурло А. Ч.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 1. С. 69–73.
10. *Ивановская М. И., Орлик Д. Р.* //Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 10. С. 1827–1830.
11. *Ivanovskaya M., Lutynskaya E., Bogdanov P.* // Sensors and Actuators B. 1998. V. 48. P. 388–392.
12. *Ivanovskaya M., Bogdanov P.* // Sensors and Actuators B. 1998. V. 53. P. 44–53.
13. *Богданов П. А., Романовская В. В., Ивановская М. И.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 3. С. 444–447.
14. *Romanovskaya V., Ivanovskaya M., Bogdanov P.* // Sensors and Actuators B. 1999. V. 56. P. 31–36.
15. *Gurlo A., Barsan N., Ivanovskaya M., Weimar U. et al.* // Sensors and Actuators B. 1998. V. 47. P. 92–99.
16. *Гурло А. Ч., Ивановская М. И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72, № 2. С. 364–367.
17. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglieri G.* // Sensors and Actuators B. 2000. V. 68. P. 344–350.
18. *Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A., Weimar U. et al.* // Thin Solid Films. 1997. V. 307. P. 288–293.
19. *Bogdanov P., Ivanovskaya M., Comini E. et al.* // Sensors and Actuators B. 1999. V. 57. P. 153–158.
20. *Голодец Г. И.* // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28, № 2. С. 337–341.
21. *Ivanovskaya M. I., Bogdanov P. A., Orlik D. R. et al.* // Thin Solid Films. 1997. V. 296. P. 41–43.

22. *Орлик Д. Р., Ивановская М. И., Гурло А. Ч.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 1. С. 69–73.

23. *Ivanovskaya M., Gurlo A.* // VIII Int. Meeting on Chemical Sensors, Basel, 2-5 July 2000. P. 487.

24. *Kohl D.* // Sensors and Actuators B. 1989. V. 18. P. 71–113.

25. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G. et al.* // VIII Int. Meeting on Chemical Sensors, Basel, 2–5 July 2000. P. 479.

26. *Ивановская М. И., Лютынская Е. В., Ивашкевич Л. С.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43, № 10. С. 1716–1720.

27. *Ивановская М. И., Лютынская Е. В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71, № 10. С. 1830–1833.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.138:539.216.2.541.138.3

Е. А. СТРЕЛЬЦОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ АДАТОМНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ НА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

ВВЕДЕНИЕ

Процесс формирования адатомных слоев на инородных подложках при потенциалах положительнее равновесного потенциала осаждаемого металла (underpotential deposition – UPD) является объектом исследования уже около 40 лет. Формирование слоя адатомов металла (монослоя) является стадией, предшествующей нуклеации и росту зародышей новой фазы. Поэтому изучение кинетики и механизма UPD, а также свойств адатомных слоев имеет большое фундаментальное значение. Наряду с теоретическими аспектами изучение процессов UPD весьма актуально и в практическом плане. Было обнаружено, что покрытие монослоями адатомов поверхности электродов приводит к увеличению их электрокаталитической активности и селективности [1, 2]. Явление UPD адатомов может быть использовано для детектирования ионов в растворе (например, галогенид ионов [3]) и электрохимического мониторинга состояния поверхности электрода [3–7]. До настоящего времени основное количество работ по UPD адатомов посвящено исследованию систем металлический электрод – адатомы инородного металла. В литературе описано более пятидесяти систем такого типа. В то же время процессам UPD адатомов на поверхности полупроводников (в частности, селена и теллура) уделялось существенно меньше внимания [8]. Изучение процессов UPD на Te и Se представляет значительный интерес в связи с получением дополнительной информации о механизме электроосаждения халькогенидов металлов и их твердых растворов [9–11]. Проведенные в нашем коллективе исследования показали, что процесс UPD металлов может быть использован для электросинтеза PbSe, CdSe, PbTe [9, 12, 13], а также их твердых растворов [14, 15], получения текстурированных [16–18], монослойных [19–22] пленок данных халькогенидов, а также пленок, обладающих сверхрешеточной структурой [14, 23–25].

Формирование адатомов металлов на поверхности халькогенов может осуществляться не только электрохимически, но и химически – за счет поляризации проводящей подложки с помощью редокс-пар. В работах [26, 27] впервые показана возможность реализации процесса UPD Bi на Te при реакции химического осаждения из водного раствора, содержащего редокс-систему Ti(IV)/Ti(III).

Адатомные слои металлов могут быть сформированы на поверхности полупроводников *p*-типа фотоэлектрохимически. В частности, было установлено, что на поверхности *p*-селена возможен фотоиндуцированный процесс UPD свинца [28]. Выбор системы свинец–селен для изучения ФЭХ процессов UPD был обусловлен, с одной стороны, тем обстоятельством, что на атомах селена, входящих в структуру селенида металла, возможен темновой процесс UPD адатомов свинца Pb_{ad} [9, 12]. С другой стороны, селен является широкозонным (E_g = 1,9 эВ) полупроводником *p*-типа проводимости, для которого характерна высокая ФЭХ активность, позволяющая использовать фотоэлектроны зоны проводимости для восстановительных процессов.

В данной работе будут рассмотрены закономерности темнового процесса UPD свинца на поверхности узкозонных полупроводников (PbTe, PbSe) и фотоиндуцированного процесса UPD свинца на поверхности широкозонного γ-Se. Будет проведено также аннотационное рассмотрение других систем халькогенидный полупроводник – адатомы металла.

В качестве объектов исследования использовались поликристаллические пленки Se, Te, PbSe, PbTe, CdSe, полученные катодным осаждением из водных электролитов. Методики получения пленок и особенности электрохимического эксперимента описаны в работах [12–27].

1. ТЕМНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ UPD МЕТАЛЛОВ (Pb, Bi, In, Sn, Cd, Zn, Cu) НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК PbTe И PbSe

Селенид и теллурид свинца относятся к узкозонным полупроводникам (соответсвенно E_g(PbSe) = 0,29 эВ и E_g(PbTe) = 0,32 эВ) и характеризуются отсутствием заметной фотоэлектрохимической активности. Поскольку в условиях внешней поляризации в данных полупроводниках не наблюдается запирания анодных и катодных процессов, закономерности процессов UPD металлов на PbTe и PbSe не осложнены наличием падения потенциала в области пространственного заряда (ОПЗ). Исследования, проведенные в рамках данной работы, показали, что на PbTe и PbSe возможен процесс UPD для целого ряда металлов: Pb, Bi, In, Sn, Cd, Zn, Cu. Рассмотрим более подробно систему Pb^{2+}–PbSe.

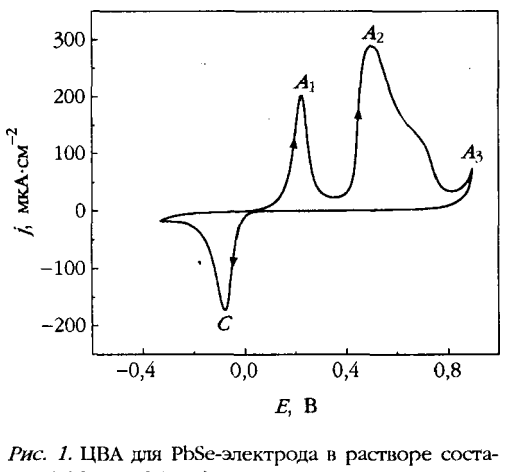


Рис. 1. ЦВА для PbSe-электрода в растворе состава: 0,05 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

Процесс UPD характеризуется наличием катодного пика *C* адсорбции адатомов свинца (Pb_{ad}) и анодного пика A_1 их десорбции (рис. 1). Эти пики регистрируются при потенциалах существенно более положительных (на 400–800 мВ), чем потенциалы осаждения и растворения массивного металла. Перекрывающиеся пики A_2 и A_3 отвечают процессу анодного окисления PbSe. Характерной

особенностью рассматриваемой системы является тот факт, что процессы адсорбции-десорбции адатомов металлов на поверхности теллура протекают необратимо – пик A_1 регистрируется при более положительных потенциалах, чем пик *C*. Отмеченная особенность связана с образованием прочных химических связей Pb–Te, что и является движущей силой UPD.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Se-ЭЛЕКТРОДОВ

Селеновый электрод в 0,1 М HNO_3 является идеально поляризуемым в широком интервале потенциалов – от +0,8 до –0,6 В. Это связано с образованием протяженной ОПЗ, препятствующей переносу зарядов через гетерограницу. Облучение светом из области собственного поглощения приводит к генерации катодного фототока, регистрируемого при E < +0,10 В. Природа катодного фототока связана с образованием молекулярного водорода (за счет восстановления фотоэлектронами катионов гидроксония) и селеноводорода. Образование последнего связано с фотокоррозионными процессами на селеновом электроде. Анализ состава электролита после протекания катодного фототока показал, что 30 ± 5 % заряда при протекании катодного фототока расходуется на образование H_2Se. Остальная часть катодного заряда расходуется на образование молекулярного водорода.

2.1. КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СВИНЦА НА Se В ТЕМНОВЫХ УСЛОВИЯХ

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы (ЦВА) на селеновом электроде в растворе, содержащем ионы Pb^{2+}. Резкий рост катодного тока при E < –0,40 В связан с процессом образования металлического свинца, осаждение которого на селене происходит с небольшим перенапряжением (около 10 мВ).

Анодному окислению массивного свинца соответствует пик *B*. Дальнейшее анодное сканирование потенциала приводит к появлению пика A_1. Этот пик связан с окислением адатомов свинца (Pb_{ad}), которые не удаляются с поверхности электрода при окислении осадка массивного свинца. Следует отметить, что его положение на шкале потенциалов совпадает с положением пика A_1 для PbSe (см. рис. 1). Многократное цик-

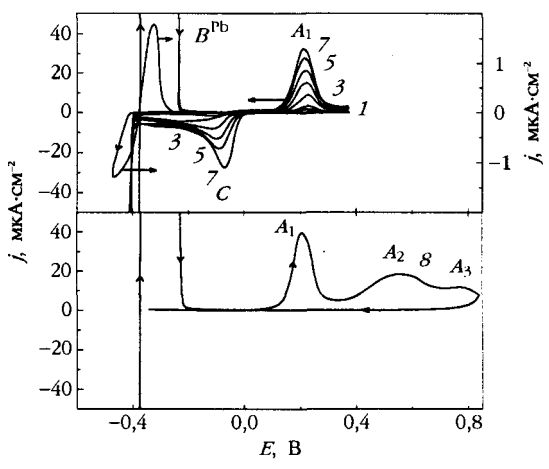


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые для Se-электрода в растворе состава: 0,05 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3. Программа поляризации электрода: (*1–7*) – +0,38 → –0,48 → +0,38 В; *8* – –0,48 → +0,82 → –0,35 В. Цифрами указана последовательность снятия ЦВА. Скорость развертки потенциала 20 В/с

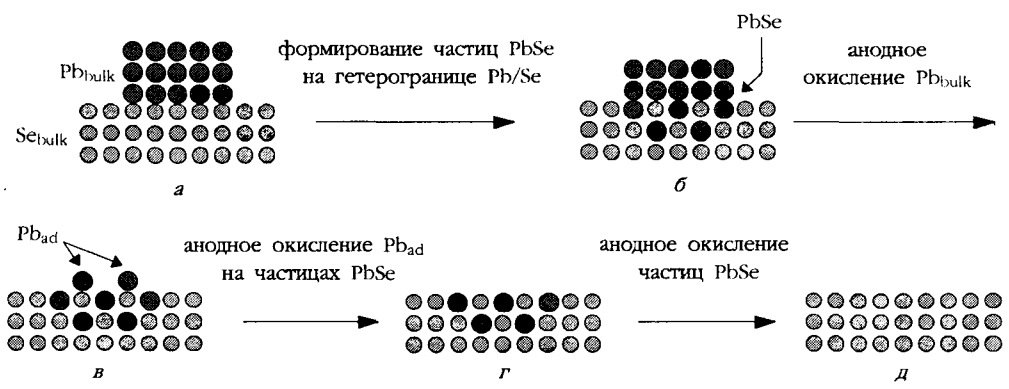


Рис. 3. Образование частиц массивного свинца (*а*), частиц PbSe (*б*), анодное окисление массивного свинца (*в*), адатомов свинца на PbSe (*г*) и частиц PbSe (*д*)

лирование потенциала в интервале +0,40–0,55 В изменяет вид ЦВА – постепенно возрастает пик A_1, а на катодной ветви поляризационной кривой появляется и растет пик *C*. Пики *C* и A_1 являются взаимосвязанными – пик A_1 регистрируется только после появления пика *C*, причем с увеличением времени циклирования указанные пики растут. Если интервал анодного сканирования потенциала увеличить до +0,8 В, то на анодной ветви поляризационной кривой появляется еще два пика – A_2 и A_3. Как отмечалось выше, пики A_2 и A_3 отвечают процессу анодного окисления PbSe. Следовательно, можно сделать вывод, что при осаждении свинца на селен происходит образование частиц PbSe. Эти частицы образуются на гетерогранице массивный свинец–селен (рис. 3).

Синтез PbSe происходит в результате химического окисления свинца селеном. Оценка величин зарядов анодного окисления частиц PbSe (пики A_2 и A_3) указывает на то, что их количество не превышает несколько расчетных монослоев. Хорошее совпадение положения пиков A_2 и A_3 с аналогичными пиками на PbSe-электродах свидетельствует об отсутствии заметного скачка потенциала на гетерогранице Se/PbSe и об эффективном электронном обмене на этой границе. Причиной может быть образование в запрещенной зоне селена спектра поверхностных электронных состояний (ПЭС) за счет образования связей свинец–селен. Увеличение эффективности катодных процессов на поверхности селена наблюдалось нами не только при восстановлении Pb^{2+}, но и при катодном восстановлении молекулярного кислорода, ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$, а также анодном окислении H_2Se.

Образование частиц PbSe может также происходить не только на гетерогранице Pb/Se, но и за счет катодного восстановления селена до H_2Se, который далее реагирует с катионами Pb^{2+} с образованием осадка селенида:

$$Se + 2H^+ + 2e = H_2Se,$$
$$Pb^{2+} + H_2Se = PbSe\downarrow + 2H^+.$$

Таким образом, полученные экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о том, что в темновых процессах UPD свинца на Se-электроде решающую роль играют частицы PbSe, образующиеся как в результате химических, так и электрохимических реакций. Частицы PbSe являются центрами локализации

процесса UPD Pb_{ad}. На немодифицированной поверхности Se вследствие наличия ОПЗ процесс UPD свинца не протекает.

2.2. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ Se В РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ Pb(II)

При облучении Se-электрода в растворе, содержащем Pb(II), катодный фототок появляется при E < +0,4 В (рис. 4, *а*), т. е. при более положительных потенциалах, чем в 0,1 М растворе HNO_3. Если после регистрации данного катодного фототока включать анодный скан потенциала, то на потенциодинамической кривой появляется анодный пик тока $A_1^{\cdot}$, связанный с анодным окислением Pb_{ad} (рис. 4, *а*). Максимальный заряд, соответствующий данному пику, составляет 380 ± 40 мкКл/см^2, что указывает на образование монослоя Pb_{ad} (реальная поверхность электродов была оценена методом атомно-силовой микроскопии).

Рассмотрим механизм фотоиндуцированного процесса UPD свинца на Se. При действии облучения с $h\nu \geq E_g$ происходит генерация электронно-дырочных пар в Se. Электроны под действием поля ОПЗ дрейфуют к поверхности и восстанавливают катионы Pb^{2+}. Движущей силой процесса UPD свинца на селене (так же как и в темновом процессе) является образование прочных хемосорбционных связей Pb_{ad}–Se. Как отмечалось выше, образование этих связей является причиной формирования спектра ПЭС, локализованных вблизи валентной зоны. Образование ПЭС подтверждается данными спектральной зависимости фототока для Pb_{ad}/Se-электрода – наблюдается увеличение спектральной чувствительности за пределами области собственного поглощения селена. Это связано с инициированием электронных переходов с ПЭС в зону проводимости селена.

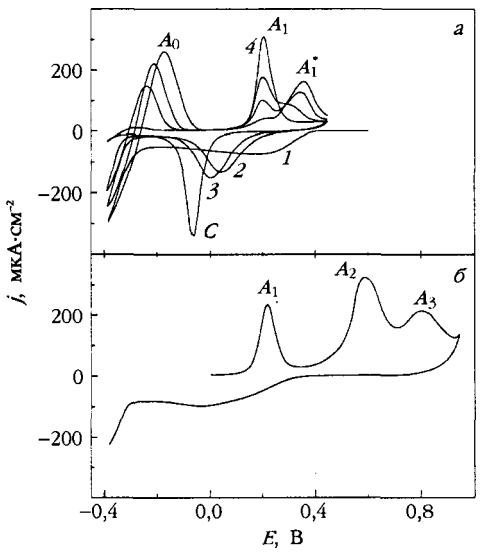


Рис. 4. ЦВА для на Se-электроде при облучении в растворе состава: 0,05 М $Pb(NO_3)_2$ + 0,1 М HNO_3. λ = 400–700 нм, J = 7,5 мВт/см^2. Интервалы поляризации электрода: +0,45 → –0,39 → +0,45 В (*а*); 0 → → +0,90 → –0,39 В (*б*)

Характерной особенностью фотоиндуцированного процесса UPD является нестационарность катодного фототока и его быстрая деградация во времени. Это связано с тем, что количество осаждаемого свинца ограничено монослоем. Постоянная составляющая фототока начинает регистрироваться при E < –0,3 В (рис. 4, *а*). Этот фототок связан с фотокатодной коррозией селена (образование H_2Se) и фотовосстановлением катионов гидроксония. Образующиеся продукты фотокатодной реакции окисляются при анодном скане потенциала в виде пика A_0. Как отмечалось выше, образование H_2Se способствует синтезу

на поверхности Se частиц PbSe. Формирование PbSe приводит к существенному изменению вида кривых ЦВА во времени при циклировании потенциала электрода в интервале +0,45 ÷ –0,40 В (нижний предел циклирования ограничен началом процесса восстановления массивного свинца, верхний – процессом анодного окисления PbSe). Стабилизированный во времени вид ЦВА для Se-электрода отвечает кривой *4* на рис. 4, *а*. Основные изменения, которые при этом происходят, заключаются в следующем: со временем уменьшается пик A_1^* и растет пик A_1. Это свидетельствует о том, что большая часть поверхности селена покрывается слоем PbSe. Если увеличить анодный предел циклирования до +0,85 В, то на анодной ветви ЦВА в области +0,4 ÷ +0,8 В регистрируются два пика A_2 и A_3, которые, как отмечалось выше, связаны с окислением частиц PbSe (рис. 4, *б*). Удаление частиц PbSe с поверхности Se-электрода приводит к восстановлению вида кривых ЦВА до первоначального.

Сопоставление пика A_1^* с пиком A_1 указывает на то, что окисление Pb_{ad} на Se происходит при несколько более положительных потенциалах (около 100 мВ), чем окисление Pb_{ad} на PbSe. Таким образом, можно сделать вывод, что энергетические состояния Pb_{ad} осажденного в процессе UPD на PbSe и в фотоиндуцированном процессе UPD на Se существенно различаются – более сильное взаимодействие характерно для адатомов свинца, осажденных фотоэлектрохимически.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Халькогены (Se, Te) и халькогениды металлов при их электрохимической поляризации характеризуются способностью формировать на своей поверхности адатомные слои металлов. UPD сдвиги характеризуются значительной величиной – до 400–800 мВ. Это существенно больше (в 2–3 раза), чем в системах металлический электрод–адатомы инородного металла. Данная особенность, по-видимому, связана с образованием прочных хемосорбционных связей адсорбат–субстрат, приводящих в конечном итоге к формированию халькогенида металла. На узкозонных полупроводниках (PbSe, PbTe) процесс UPD не осложняется падением скачка потенциала в ОПЗ полупроводника. На широкозонных полупроводниках (*p*-Se) в условиях образования в полупроводнике ОПЗ, препятсвующей темновому обмену зарядами на гетерогранице с электролитом, осаждение адатомных слоев металла возможно за счет восстановления катионов металла фотоэлектронами зоны проводимости. Второй путь реализации процесса UPD на поверхности селена заключается в формировании на поверхности частиц халькогенида (PbSe). Эти частицы, эффективно обмениваясь зарядами с объемом селена, являются центрами локализации процесса UPD в отсутствие облучения.

Проведенные в нашем коллективе исследования показали, что аналогичные ФЭХ процессы UPD происходят и при осаждении на селен ряда других металлов, в частности кадмия, цинка, индия. Они так же, как и система Se/Pb_{ad}, характеризуются существенными UPD сдвигами. При осаждении адатомных слоев металлов происходит модифицирование поверхности Se (за счет формирования спектра ПЭС) и увеличение эффективности электронного обмена на гетерогранице с электролитом.

Фотоиндуцированный UPD металлов наблюдается и на поверхности других полупроводников *p*-типа проводимости, в частности CdTe, ZnTe. Однако на бинарных соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ изучение процессов формирования адатомных слоев осложняется наличием обменных процессов по катиону металла, приводящих к формированию на поверхности тонкослойной гетероструктуры (например, CdTe/PbTe, ZnTe/PbTe).

Обнаруженный эффект фотоиндуцированного UPD может представлять интерес для фотоэлектрохимического синтеза халькогенидов металлов, в том числе и в виде наноразмерных пленок (частиц), локализованных на поверхности инородного полупроводника. Полученные результаты намечают пути формирования адатомных слоев металлов на поверхности малых частиц фотокатализаторов (золи, коллоидные растворы) с целью модифицирования их каталитической активности и увеличения селективности ФЭХ реакций.

Автор выражает благодарность академику В. В. Свиридову за постоянный интерес к работе и плодотворное обсуждение результатов, а также Н. П. Осиповичу и С. К. Позняку, участвовавшим в проведении экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Петрий О. А., Лапа А. С.* // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. 1987. Т. 24. С. 94–153.
2. *Kolb D. M., Przasnysky M., Gerischer H.* // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 54, № 1. P. 25–38.
3. *Kolb D. M.* // Ber. Bunseng. phys. Chem. 1988. V. 92, № 11. P. 1175–1187.
4. *Данилов А. И.* // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 3. С. 818–833.
5. *Scortichini C. L., Reilley C. N.* // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 139, № 2. P. 233–246.
6. *Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Свиридов В. В.* // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41, № 6. С. 59–63.
7. *Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Мычко Д. И. и др.* // Докл. НАН Беларуси. 1994. Т. 38, № 1. С. 58–62.
8. *Стрельцов Е. А., Осипович Н. П.* // Докл. НАН Беларуси. 1998. Т. 42, № 3. С. 58–63.
9. *Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С.* // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41, № 1. С. 69–73.
10. *Стрельцов Е. А.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию академика Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 181–195.
11. *Стрельцов Е. А.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 15–22.
12. *Streltsov E. A., Osipovich N. P., Ivashkevich L. S. et al.* // Electrochim. Acta. 1998. V. 43, № 8. P. 869–873.
13. *Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 3. С. 21–24.
14. *Streltsov E. A., Osipovich N. P., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S.* // Electrochim. Acta. 1998. V. 44, № 2–3, P. 407–413.
15. *Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С. и др.* // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 10. С. 1735–1737.
16. *Streltsov E. A., Osipovich N. P., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S.* // Electrochim. Acta. 1999. V. 44, № 15. P. 2645–2652.
17. *Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, № 10. С. 1651–1653.
18. *Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С.* // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43, № 2. С. 52–55.

19. *Осипович Н. П., Стрельцов Е. А.* // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 1. С. 5–11.
20. *Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Лабаревич И. И.* // Вестн. Белорус. ун-та. 1994. Сер. 2. № 1. С. 25–27.
21. *Стрельцов Е. А., Лабаревич И. И., Талапин Д. В.* // Докл. НАН Беларуси. 1994. Т. 38, № 5. С. 64–67.
22. *Streltsov E. A., Routkevitch D. L., Osipovich N. P.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 94-2. P. 446–447.
23. *Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С.* // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41, № 5. С. 65–68.
24. *Осипович Н. П., Стрельцов Е. А., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С.* // Вестн. Белорус. ун-та. 1997. Сер. 2. № 2. С. 23–26.
25. *Стрельцов Е. А., Осипович Н. П., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С.* // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 5. С. 528–533.
26. *Osipovich N. P., Streltsov E. A., Susha A. S.* // Electrochemistry Communications. 2000. V. 2, № 12. P. 822–826.
27. *Осипович Н. П., Стрельцов Е. А., Суша А. С.* // Докл. НАН Беларуси. 2001. Т. 45, № 1. С. 68–71.
28. *Streltsov E. A., Poznyak S. K., Osipovich N. P.* // J. Electroanal. Chem. 2001 (in press).

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.12.620.197.5

Г. Л. ЩУКИН, А. Л. БЕЛЯНОВИЧ

ПРОЦЕССЫ И ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ АЛЮМИНИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов, технологий, способов нанесения на различные материалы и изделия покрытий с определенным химическим составом и функциональными свойствами – одна из актуальных проблем современной науки и техники. Модифицирование поверхности позволяет изменить стойкость материалов к действию агрессивных сред, коррозионному и механическому разрушению, износу, придать декоративный вид, получить новые качества: диэлектрические и полупроводниковые свойства, способность избирательной адсорбции и многое другое.

К группе конверсионных покрытий относят неметаллические неорганические покрытия, которые не наносятся извне на поверхность деталей, а формируются на ней в результате конверсии (превращений) при взаимодействии металла с рабочим раствором, так что ионы металла входят в структуру покрытия. Основой их являются оксидные или фосфатные пленки, которые образуются на металле в процессе его электрохимической или химической обработки. Наиболее широкое распространение получили оксидные покрытия алюминия и его сплавов. Это связано с тем, что по разнообразию своего функционального применения, определяемого влиянием на механические, диэлектрические, физико-химические свойства металла-основы, такие покрытия почти не имеют равных в гальванотехнике. Полученные оксидные пленки надежно защищают металл от коррозии, повышают твердость и износостойкость поверхности, создают электро- и теплоизоляционный слой, легко подвергаются адсорбционному окрашиванию органическими красителями и электрохимическому окрашиванию с применением переменного тока, служат грунтом под лакокрасочные покрытия и промежуточным адгезионным слоем под металлические покрытия.

К современным, активно развиваемым и находящим все более широкое применение в промышленности относится плазменно-электрохимический метод формирования на металлах вентильной группы (Al, Ti, Zr, Ta и т. д.) и их сплавах анодных покрытий при потенциалах искрения и пробоя. В локальных зонах пробоев создаются условия для протекания высокотемпературных реакций с уча-

стием элементов электрода и электролита. Метод позволяет получать керамикоподобные слои толщиной от нескольких до десятков и сотен микрон, содержащие как оксиды обрабатываемого металла, так и химические соединения на основе элементов электрода и электролита или преимущественно электролита. Составом электролита и режимом обработки удается в достаточно широких пределах варьировать химический состав и, следовательно, функциональные свойства покрытий.

В данной статье обобщены результаты исследований, которые выполнялись с участием авторов на кафедре неорганической химии БГУ последние двадцать лет, по проблеме электрохимического и плазменно-электрохимического синтеза оксидов алюминия и некоторых других металлов, протекающего на поверхности этих металлов, а также изучения свойств образующихся нанокомпозитов.

В этих исследованиях ставились две основные задачи: 1) расширить ограниченные к началу работ сведения о путях модифицирования свойств оксидных пленок, получаемых анодным окислением алюминия и некоторых его сплавов, обратив при этом прежде всего внимание на возможность получения на основе пористых пленок оксида алюминия нанокомпозитов с заполненными порами; 2) получить новые сведения о возможностях и закономерностях формирования оксида алюминия и других продуктов более сложного состава в виде пленок на поверхности электродов из алюминия и других металлов при использовании для возбуждения химических превращений электрохимически-плазменных воздействий. При этом была показана возможность использования электрохимически-плазменного метода для формирования ультрадисперсных оксидов в растворах электролитов.

1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЕГО СПЛАВОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Анодирование сплава алюминия с кремнием. Сплавы алюминия с кремнием, содержащие от 4 до 18 % кремния и небольшие количества меди, марганца, магния и других металлов, относятся к разряду литейных сплавов. Их анодное окисление происходит при более высоком напряжении, чем окисление чистого алюминия и его деформируемых сплавов, содержащих небольшие добавки разных металлов, и приводит к образованию прозрачных пленок, содержащих видимые включения кремния, которые окрашивают пленку в серый цвет.

Для получения толстых твердых анодных пленок (АОП) алюминия на литейных сплавах анодирование обычно проводят в электролитах на основе серной кислоты при пониженной температуре (–5 – +5 °С) с помощью постоянного тока и при наложении переменного тока на постоянный с тем, чтобы избежать перегрева анодируемой поверхности, что обусловливает ее растравливание. Однако анодирование при низких температурах технически трудно осуществимо.

Наши исследования показали [1], что процесс анодирования кремнийсодержащего алюминиевого сплава можно проводить при более высокой температуре,

сохраняя при этом качество пленок и не теряя возможностей выращивания их в виде толстых слоев (50 мкм и более).

Хорошего качества пленки формируются в растворе щавелевой кислоты, что связано с менее значительной ее химической растворяющей активностью по сравнению с серной кислотой. Однако в этом случае определенную трудность представляет постоянное регулирование напряжения, поскольку плотность тока в электролите на основе щавелевой кислоты нестабильна во времени. Поэтому интерес представляют смешанные электролиты, приготовленные на основе смеси серной и щавелевой кислот, которые позволяют значительно улучшить свойства оксидных пленок.

Установлено (рис. 1, *а*), что при увеличении времени анодирования толщина АОП возрастает до определенного предела (80–100 мкм). Скорость роста пленки со временем в электролите (H_2SO_4 – 120 г/л, $H_2C_2O_4$ – 20 г/л) замедляется и наступает момент, когда скорость этого процесса соответствует скорости растворения пленки. Изменение микротвердости АОП при этом проходит через максимум (350 кг/мм^2). Уменьшение микротвердости (рис. 1, *б*) после достижения максимума следует приписать сильному растравливанию АОП, обусловленному разогревом раствора в порах. С увеличением концентрации как серной, так и щавелевой кислот (при постоянной концентрации другой кислоты) скорость образования пленок возрастает и проходит через максимум. Повышение температуры электролита с 10 до 35 °С вызывает уменьшение предельно достигаемой толщины с 60 до 10 мкм и микротвердости АОП.

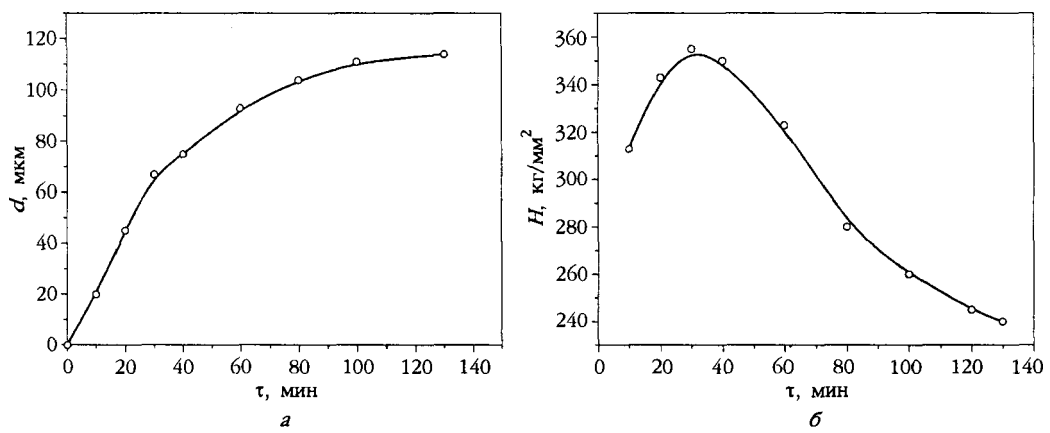


Рис. 1. Зависимость толщины (*а*) и микротвердости (*б*) анодных пленок от времени анодирования: при D_a = 5 А/дм^2, t = 18 ± 3 °С в электролите: H_2SO_4 – 120 г/л, $H_2C_2O_4$ – 20 г/л

Скорость роста АОП и их микротвердость возрастают с увеличением плотности тока и, достигнув максимального значения, далее уменьшаются. Последнее обусловлено увеличением скорости травления АОП за счет усиления выделения джоулевого тепла в зоне формирования оксида.

Анодирование сплава алюминия, содержащего медь, магний и марганец. Представляет интерес сравнение условий формирования и свойств пленок на двух видах дуралюмина – сплава, содержащего медь, магний и марганец (Д-16АМ и

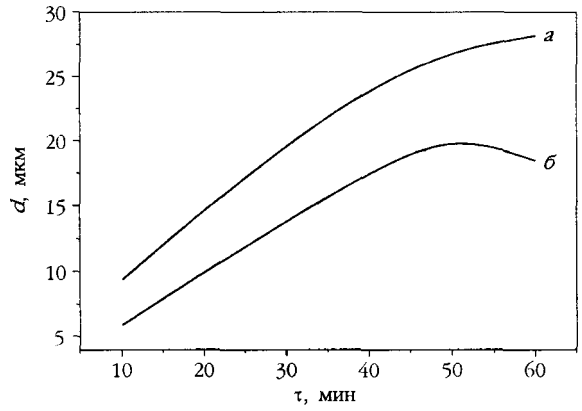


Рис. 2. Зависимость толщины АОП, сформированных в 20 %-ном растворе серной кислоты на сплавах Д-16АМ (*а*) и Д-16АТ (*б*), от времени анодирования. Условия анодного процесса: D_a = 2 А/дм², t = 20 ± 2 °С

Д-16АТ – I и II соответственно), отличающихся характером термической обработки (I – закаленный при 495–505 °С, II – отожженный при 350–370 °С) и вследствие этого структурой интерметаллидов, распределенных в алюминиевой матрице.

Было установлено [2], что толщина анодных пленок, формируемых на сплавах I и II в растворах серной кислоты, достигает максимального значения (20–27 мкм) за 40–50 мин анодирования (рис. 2). При этом скорость роста толщины АОП на сплаве I больше (приблизительно на 25 %), чем на сплаве Д-16АТ (II).

При анодировании обоих сплавов толщина АОП, формирующихся за одно и то же время, возрастает с повышением концентрации серной кислоты до 20–25 %, а затем уменьшается, что можно связать с увеличением скорости растворения АОП. С повышением плотности тока анодирования толщина анодной пленки линейно возрастает до 3–4 А/дм², и далее рост замедляется.

Относительная пористость анодных пленок на сплаве I с увеличением времени анодирования уменьшается, а на II – наоборот, увеличивается. По-видимому, интерметаллиды в сплаве II, в отличие от I, растравливаются в процессе анодирования, образуя полости – макропоры.

Полученные данные дают основание утверждать, что скорость роста АОП и их относительная пористость определяются не только химическим составом сплава, но и структурными изменениями, происходящими при его термической обработке.

Анодирование алюминия в электролите на основе фосфата натрия. Нами проведено [3] сопоставление процесса формирования анодных пленок на алюминии в электролитах на основе фосфата натрия и содержащего кроме фосфатных ионов также фторид-ионы.

Было установлено, что при увеличении концентрации тринатрийфосфата в электролите скорость образования пленок возрастает и проходит через максимум, появление которого, как и в ранее рассмотренных случаях, можно связать с ростом травящего действия раствора на анодный оксид при возрастании кон-

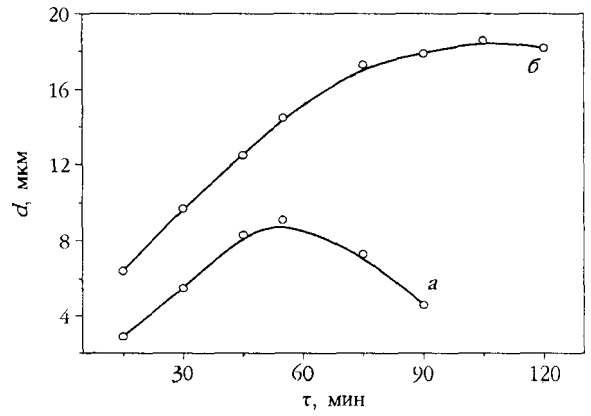


Рис. 3. Зависимость толщины АОП от времени анодирования: в растворе Na_3PO_4 (50 г/л) без (*а*) и с добавкой (*б*) NaF (5 г/л); напряжение формирования 60 В (*а*) и 80 В (*б*), температура электролита 18 ± 3 °С

центрации фосфата. При этом характерно, что в данном электролите не удается получать пленки толщиной более 8 мкм.

Добавка в электролит фторида натрия позволила увеличить скорость роста пленок примерно в два раза. На рис. 3 представлена зависимость изменения толщины формируемой АОП от времени анодирования в растворе фосфата натрия без (кривая *а*) и с добавкой (кривая *б*) фторида натрия. Введение в электролит добавки NaF, которая, по-видимому, уменьшает травящее действие электролита, позволяет формировать примерно в два раза более толстые АОП.

При увеличении температуры электролита от 10 до 25 °С скорость роста АОП увеличивается, а затем уменьшается, что следует приписать увеличению скорости процессов, обусловливающих растворение оксида при росте температуры.

Образующиеся пленки оксида алюминия аморфны, и для них характерны широкие неразрешенные полосы поглощения на ИК-спектрах. Их аморфное состояние сохраняется вплоть до температуры отжига 800 °С. В ИК-спектрах образца пленок, прогретого при 900 °С, фиксируется присутствие двух кристаллических форм: γ-Al_2O_3 и δ-Al_2O_3. При температуре 1200 °С оксид полностью переходит в α-Al_2O_3.

Следует отметить, что АОП, сформированные в электролитах на основе фосфата натрия, в том числе содержащих ионы F^-, более пористы, термостойки и обладают большей коррозионной стойкостью, чем АОП, полученные в растворах серной кислоты.

Принципы получения непористых толстых пленок оксида алюминия. Для анодных оксидных пленок толщиной более 1 мкм характерна значительная пористость. Эта их особенность способствует формированию толстых пленок, однако неблагоприятно сказывается (из-за малой толщины сплошной барьерной пленки на дне пор) на защитных электрофизических свойствах. Поэтому значительный интерес представляет разработка методик заполнения пор и их герметизации различными составами. В нашей работе [4] это достигалось путем заполнения пор

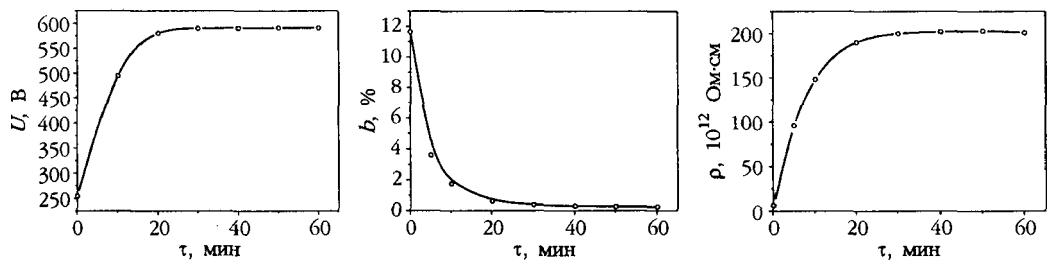


Рис. 4. Зависимость напряжения пробоя (*а*), объемной пористости (*б*) и удельного объемного сопротивления (*в*) эматаль-пленок от времени нанесения на них пиролитического Al_2O_3 при температуре 450 °С

оксидом алюминия, получаемым путем пиролиза паров ацетилацетоната алюминия в присутствии кислорода при температуре 350 °С.

Исследовались так называемые эматаль-пленки, представляющие собой АОП, получаемые путем анодирования алюминия в электролите, содержащем борат- и хромат-ионы. Название этих пленок связано с тем, что они имеют вид гладкой прозрачной эмали. Неуплотненные пористые эматаль-пленки не растрескиваются даже от длительного прогрева при 500 °С, однако уплотненные в горячей воде или других средах растрескиваются уже при 200 °С.

Исследование показало, что в процессе осаждения Al_2O_3 в поры растет удельное сопротивление пленок и параллельно увеличивается пробивное напряжение.

За 20 мин осаждения сопротивление увеличивается в ~30 раз (рис. 4, *в*). Пористость пленок при этом уменьшается во времени экспоненциально, причем основное изменение также происходит за первые 10–20 мин (рис. 4, *б*).

Циклические испытания (плюс 400 °С – минус 20 °С) показали, что после пяти циклов на поверхности уплотненных пленок трещин не обнаружено; их защитно-изоляционные свойства практически не изменились.

Таким образом, разработанный способ уплотнения значительно улучшает защитно-изоляционные свойства термостойких эматаль-пленок и создает предпосылки их использования в изготовлении основы печатных плат. Кроме того, этот метод может применяться при заполнении пор в других случаях.

2. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Заполнение пор, о котором шла речь в предыдущем параграфе, может осуществляться не только посредством осаждения в порах ультрадисперсных твердых продуктов пиролиза, но и посредством заполнения пор осаждаемыми в них продуктами электрохимических превращений в растворе.

Нами разработаны составы электролитов и условия электрохимического модифицирования металлами и их соединениями АОП, что обусловливает направленное изменение их физико-химических свойств и обеспечивает окрашивание в различные цвета (было получено более двадцати оттенков светлых и темных

цветов) [5–11]. Электрохимическое окрашивание проводили путем предварительного анодирования алюминия и его деформируемых сплавов с последующим осаждением током переменной полярности (50 Гц) в порах анодных пленок продуктов электрохимической реакции в неорганических электролитах, содержащих соли меди, никеля, кобальта, олова, селена и др. Меняя состав электролита, условия формирования и электрохимической обработки анодных пленок, поверхность изделий из алюминия и его сплавов можно окрашивать, в отличие от окрашивания органическими красителями, в темные и светлые тона: черный, коричневый, вишневый, терракотовый, бежевый, серый и другие, устойчивые к декоративному износу, действию солнечной радиации и обладающие высокой коррозионной стойкостью.

Кроме того, с использованием электрохимических процессов модифицирования пор АОП металлами и их соединениями нами разработаны способы получения на поверхности алюминия штриховых и полутоновых изображений [12].

Как показало выполненное исследование, окрашенные покрытия того же или близкого качества могут представлять собой не только пленки, заполненные после операции анодирования окрашивающими пигментами, но и пленочные композиты, получаемые путем совместного электроокисления поверхности алюминия и соосаждения с оксидом продуктов электрохимических превращений различных металлов.

В результате проведенного исследования [13–16] установлено, что введение в сернокислый электролит анодирования некоторых сульфатов металлов приводит к образованию анодного оксида, содержащего сульфид соответствующего металла. На основании полученных результатов можно предположить, что в данном случае в катодный период при анодировании происходит также восстановление сульфат-ионов и ионов металла модифицирующей добавки. Восстанавливающийся металл может не только окисляться (в анодный период), но, по-видимому, и взаимодействовать с восстанавливающейся серой. Кроме того, можно ожидать, что в зоне реакции происходит непосредственное взаимодействие ионов металла модифицирующей добавки с сульфид-ионами.

Проведенное исследование показало, что в зависимости от способности металлов образовывать в процессе анодирования нерастворимый сульфид модифицирующие добавки могут быть разделены на три группы:

I группа – Bi^{3+}, Hg^{2+}, Ag^{+},
II группа – Cu^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+},
III группа – Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}.

Установлено, что при анодировании алюминия в растворе, содержащем сульфаты висмута, ртути и серебра, осаждение сульфидов соответствующих металлов происходит непосредственно на анодируемой поверхности в виде темного налета в момент включения тока. Это приводит к затруднениям в формировании анодного оксида, а также к плохой воспроизводимости результатов. Предельно достигаемая толщина АОП в данном случае составляет не более 2–3 мкм. Такой характер влияния данных сульфатов на процесс формирования АОП связан с тем, что сульфиды ртути, серебра и висмута имеют очень низкие значения произведения растворимости (ПР) и их образование возможно уже при pH = 0,5.

35. Зак. 2459.

При анодировании алюминия в присутствии сульфатов меди, кадмия и олова формируются окрашенные АОП: в присутствии $CuSO_4$ – в зеленый цвет, $CdSO_4$ – желтый, $SnSO_4$ – бронзовый. При этом в зависимости от режима электрохимической обработки толщина АОП может быть достаточно большой – 60–90 мкм и выше. Влияние условий процесса анодирования на толщину формирующегося оксида для всех солей этой группы имеет аналогичный характер. Для данных модифицированных пленок характерны высокие коррозионная, свето- и термостойкость. В широких пределах изменяются также механические свойства. В частности, АОП, сформированные в присутствии сульфатов меди, кадмия и олова, являются эластичными.

Рентгенографическое исследование свидетельствует о том, что окрашивающим пигментом являются сульфиды соответствующих металлов. Непосредственное образование нерастворимых сульфидов этих металлов в условиях проведения процесса анодирования (pH электролита < 1) невозможно (ПР сульфидов меди, кадмия и олова лежат в пределах 10^{-36}–10^{-27}, их осаждение происходит при pH ≥ 2). Однако выделение водорода в катодный полупериод приводит к повышению pH раствора в порах АОП, что обеспечивает создание условий для осаждения на стенках пор сульфидов CuS, SnS, CdS, которые и окрашивают анодный оксид алюминия.

При анодировании алюминия в электролитах, содержащих сульфаты металлов третьей группы, формируются бесцветные АОП, не содержащие сульфидов, что можно объяснить хорошей растворимостью сульфидов никеля, кобальта, цинка и железа в кислой среде (pH их осаждения 7–9).

Наибольший интерес в рамках данного исследования представляли окрашенные АОП, сформированные в присутствии сульфатов меди, кадмия и олова, которые характеризуются высокой коррозионной, термо- и светостойкостью, а также эластичностью.

Выполненное исследование позволило установить, что увеличение клеммового напряжения и концентраций H_2SO_4 и $CuSO_4$ в электролите приводит к росту предельно достижимых значений толщины анодного покрытия, а повышение температуры электролита – к снижению. Зависимость толщины АОП от продолжительности анодирования имеет сложный характер. При увеличении продолжительности анодирования до некоторой величины (которая определяется остальными параметрами процесса) происходит рост толщины АОП, при дальнейшем увеличении времени обработки толщина анодного покрытия постепенно снижается.

ИК-спектроскопическое исследование показало, что принципиальных отличий в спектрах АОП, сформированных постоянным и переменным током, не наблюдается. В обоих случаях формируется пленка, состав которой можно представить в виде общей формулы $Al_2O_3 \cdot nH_2O \cdot mSO_4^{2-} \cdot 2mH^+$ (здесь ионы водорода компенсируют отрицательный заряд SO_4^{2-}-ионов).

Для чистого оксида $n = m = 0$, для чистого бемита $n = 1$, $m = 0$, в нашем случае n колеблется почти от нуля (при низких температурах анодирования и при высоком клеммовом напряжении) до величины, близкой к единице, что означает высокую степень бемитоподобности структуры АОП (при высоких температурах анодирования и при высокой концентрации H_2SO_4).

ЭМ-исследование изломов АОП свидетельствует о существенном различии пористых структур оксидов, сформированных в присутствии добавок II и III групп. Так,

оксиды, модифицированные сульфидами, представляют собой расчлененные, сдвинутые по отношению друг к другу системы ячеек. Образование такой разветвленной структуры, видимо, связано в первую очередь с осаждением образующихся сульфидов на дне и по стенкам пор. Это приводит к развитию боковых пор и повороту их каналов. В присутствии же добавок солей металлов III группы формируются анодные оксиды, имеющие достаточно упорядоченную структуру: поры расположены перпендикулярно поверхности металла и параллельно друг другу.

Такое различие пористых структур АОП, сформированных в присутствии добавок сульфатов металлов II и III групп, является причиной высокой эластичности и термостойкости АОП, модифицированных сульфидами. Покрытия не растрескиваются при прогреве 200 °С и хорошо выдерживают термоциклирование. В то же время при анодировании алюминия в электролитах, содержащих модифицирующие добавки III группы, формируются хрупкие, нетермостойкие покрытия, которые растрескиваются уже при 100 °С. Высокая эластичность АОП, модифицированных сульфидами, открывает широкие возможности их применения при изготовлении деталей, подвергающихся деформации в процессе эксплуатации.

Как показало проведенное исследование, в сернокислых электролитах, содержащих модифицирующие добавки, можно получать достаточно толстые покрытия (70–120 мкм), чего невозможно достичь в чистом растворе серной кислоты при обычных температурах. Вследствие значительного увеличения в данном случае предельно достижимой толщины пленки улучшаются ее электроизоляционные свойства. В случае анодирования алюминия в растворе серной кислоты без добавок напряжение пробоя составляет 200–300 В, в то время как для АОП, сформированных в присутствии модифицирующих добавок, напряжение пробоя достигает 800–900 В.

Исследование фотоэлектрохимических процессов на поверхности анодных пленок [16] показало, что пленки, полученные при использовании переменного тока (как не содержащие соосажденных модифицирующих добавок, так и модифицированные сульфидами), характеризуются фотопотенциалом в водных растворах, соответствующим по знаку полупроводникам *n*-типа, для пленок же, полученных в условиях действия постоянного тока, наблюдается фотопотенциал противоположного знака, соответствующий полупроводникам *p*-типа.

Введение в электролит анодирования модифицирующих добавок не влияет ни на знак, ни на величину фотопотенциала. Это, видимо, связано с тем, что между сульфидами, находящимися в порах АО, и алюминием нет электрического контакта и поэтому электрохимические процессы, происходящие в них под действием света, не влияют ни на величину, ни на знак фотопотенциала алюминиевого электрода.

Показано, что установление стационарного ΔE^C во времени на Al/Al_2O_3-электродах происходит существенно медленнее, чем на типичных оксидных полупроводниках, например TiO_2 (соответственно за 4–5 мин для Al_2O_3 и 5–10 с для TiO_2). Характерно, что спектральная зависимость фотоэффекта для АОП алюминия, полученных постоянным и переменным током, одинакова – ΔE^C начинает проявляться на длинах волн короче 420 нм. В то же время известно, что ширина запрещенной зоны у Al_2O_3 составляет 5,8 эВ. Сказанное позволяет предположить, что поглощение света в изучавшихся пленках Al_2O_3 обусловлено электронными переходами на энергетические уровни в запрещенной зоне. Причина появления

фотоэффекта связана с электрохимическими реакциями, протекающими на поверхности Al/Al_2O_3-электродов под действием облучения.

Значительный интерес представляют результаты исследования, позволившего установить возможность и условия гальванического осаждения меди и никеля на поверхности АОП. Выявлены условия, при которых металл начинает осаждаться на дне пор, постепенно заполняя их, и далее первоначально островковая пленка превращается в сплошную, покрывая всю поверхность оксидной подложки.

3. МИКРОПЛАЗМЕННОЕ АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

В последнее время электрохимический метод формирования тугоплавких защитных покрытий, основанный на использовании явления анодного искрового разряда (микроплазмы), начал находить практическое применение. При традиционном тонко- и толстослойном анодном оксидировании вентильных металлов (Al, Ti, Nb и др.) искрение на анодно-поляризуемой поверхности обычно не наблюдается. В процессе микроплазменного анодирования (МПА) совмещается плазменный и электрохимический процессы формирования оксидного слоя. Благодаря высокой температуре, возникающей в плазменных разрядах на поверхности металла, в водных электролитах формируются тугоплавкие оксиды на алюминии и его сплавах без дополнительного отжига.

Нами выполнен цикл исследований [17–20], цель которых заключалась в выяснении особенностей формирования методом МПА оксидных слоев на поверхности алюминия и его медьсодержащего сплава (Д-16АТ) при использовании в качестве электролитов раствора фосфата и алюмината натрия и возможности регулирования анодно-плазменного процесса путем введения в электролит различных примесей (CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, VO_4^{3-}, SiO_3^{2-}), способных соосаждаться с оксидом алюминия. МПА как в фосфатном, так и в алюминатном электролитах протекает при более высоких напряжениях по сравнению с оксидированием в доискровом режиме и сопровождается появлением искр на аноде. В первоначальный момент при повышении напряжения протекает обычный рост пленки. При напряжениях больше 200 В на поверхности анода появляются отдельные искры, и при дальнейшем повышении напряжения до 300–400 В начинается процесс МПА по всей поверхности анода.

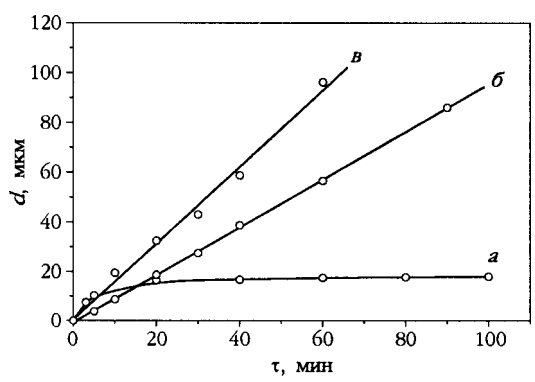


Рис. 5. Зависимость толщины оксидной пленки от времени микро-плазменного оксидирования алюминия в водном растворе тринатрийфосфата (120 г/л): без (*а*) и с добавкой (*б, в*) 0,05 г/л хромата натрия. Плотность тока 10 (*а, б*) и 20 А/дм² (*в*)

В растворе фосфата натрия в процессе МПА через 10 мин толщина пленки на алюминии достигает максимального значения (10–15 мкм) и в дальнейшем практически не меняется

(рис. 5). Образующиеся пленки прочные, твердые, серо-белого цвета, имеют порошкообразные вкрапления (0,2–2 мм) белого цвета. В состав пленки входят γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 и $AlPO_4$. Образующиеся вкрапления рентгеноаморфны. После прогрева их на воздухе при температуре 900 °С в течение 1 ч обнаружена фаза $AlPO_4$.

Образование порошка, содержащего фосфат алюминия, можно объяснить тем, что при анодировании наряду с окислением алюминия происходит и его растворение с образованием алюминат-ионов. При напряжении 150 В благодаря резкому возрастанию скорости травления алюминия увеличивается концентрация ионов алюминия в прианодной области, что вызывает образование нерастворимого фосфата алюминия, который осаждается в виде глобул на поверхности алюминия. При повышении напряжения больше 200 В, когда начинается процесс микроплазменного анодирования, по-видимому, происходит рекристаллизация образовавшейся пленочной структуры, вследствие чего скорость травления алюминия уменьшается. В этих условиях формирующаяся пленка представляет собой оксид алюминия с вкраплениями порошка фосфата алюминия, который не успевает оплавиться в искре (температура плавления $AlPO_4 \approx 2000$ °С).

Иначе происходит рост пленок в фосфатном электролите с добавкой хромат-ионов. В этом случае рост пленки не прекращается после достижения толщины ~15 мкм, а продолжается далее с постоянной скоростью (см. рис. 5). Скорость роста пленок увеличивается с повышением плотности тока. Размеры искр увеличиваются при повышении напряжения, и при напряжении 400 В искрение переходит в микродуговые разряды, передвигающиеся по всей поверхности образца. Напряжение при этом почти не меняется и колеблется в пределах 380–400 В, в то время как без добавки хромат-ионов процесс микроплазменного оксидирования протекает при напряжении около 300 В. Кроме того, в электролите в присутствии хромат-ионов не наблюдается образование порошка фосфата алюминия. Образующиеся пленки прочные, твердые, серо-коричневого цвета. Элементный анализ анодной пленки показал наличие в ней небольшого количества хрома (менее 1 %).

Как и в случае пленок, получаемых в электролите, не содержащем добавки хромата натрия, в состав пленок, формируемых в хромсодержащем электролите, входят γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, а $AlPO_4$ в их составе не обнаружено. С увеличением толщины пленки содержание α-Al_2O_3 возрастает, а γ-Al_2O_3 соответственно уменьшается.

Рентгенографические данные свидетельствуют о том, что пленки, полученные в процессе МПА на поверхности медьсодержащего сплава, представляют собой смесь кристаллических и аморфных фаз. При этом кристаллические вещества представлены смесью оксидов алюминия γ-, δ- и α-модификаций с примесью фосфатов алюминия $AlPO_4$ (формы берлинита и тридимита). При отжиге пленки, отделенной от подложки, при 600 °С изменений ее фазового состава не обнаруживается. Отжиг пленки при 900 °С приводит к исчезновению следов берлинита и углублению процесса кристаллизации $AlPO_4$ формы тридимита. При этом соотношение фаз оксидов алюминия практически не изменяется. При дальнейшем повышении температуры отжига (1000 °С) наблюдается исчезновение γ-Al_2O_3, уменьшение содержания δ-Al_2O_3 и переход $AlPO_4$ из формы тридимита в форму кристобалита. После прогрева пленки при 1200 °С состав представлен только фазой α-Al_2O_3 и $AlPO_4$ формы кристобаллита.

36. Зак. 2459.

При формировании покрытий при МПА в растворе алюмината натрия происходит линейный рост толщины пленки на поверхности как алюминия, так и его медьсодержащего сплава. Толщина пленки за 120 мин достигает 70 мкм на алюминии и 100 мкм на поверхности сплава. Цвет пленок на сплаве с увеличением толщины изменяется от светло-коричневого до темно-коричневого. На алюминии пленки разной толщины (5–70 мкм) имеют одинаковый серо-белый цвет.

Фазовый состав пленок зависит от их толщины, а также от состава алюминия. На нелегированном алюминии при толщине пленки 3–4 мкм в сопоставимых количествах присутствуют оксидные фазы α- и γ-Al_2O_3 (мольное соотношение фаз α:γ = 6:10). При толщине пленки 15–20 мкм доминирующей является фаза α-Al_2O_3 (α:γ = 165:10). На медьсодержащем сплаве пленки с толщиной 4–5 мкм состоят из α-, γ-, и δ-Al_2O_3 (α:γ:δ = 4:10:4). В оксидных слоях толщиной 20–25 мкм основной фазой является α-Al_2O_3 (α:γ:δ = 110:10:7).

Таким образом, с увеличением толщины пленки доля фазы α-Al_2O_3 возрастает. Анализ интенсивностей рефлексов фаз γ- и δ-Al_2O_3 позволяет сделать вывод, что с увеличением толщины пленок рост их содержания весьма незначителен.

Как показало электронно-микроскопическое исследование, пленки оксида, формирующиеся как на легированном металле, так и на поверхности сплава характеризуются сходной микроструктурой поверхности, на которой наблюдаются оплавленные глобулы, имеющие размер 25–50 мкм, и нерегулярно распределенные по поверхности кратеры диаметром 5–10 мкм. Наряду с четко проявляющимися границами между глобулами на снимках видны трещины различной конфигурации. Заметим, что эти трещины не пронизывают пленки насквозь и не нарушают их герметичности.

Введение в алюминатный электролит указанных выше добавок в количестве $3 \cdot 10^{-4}$–$2 \cdot 10^{-2}$ моль/л не приводит к качественному изменению характера роста и морфологии пленок, но заметно влияет на скорость этого процесса. Все изучавшиеся добавки в большей или меньшей степени, зависящей от содержания добавки, увеличивают скорость роста пленки.

Как это следует из результатов спектрально-эмиссионного анализа, добавки соосаждаются с оксидом алюминия лишь в малых количествах (0,8–2,0 масс. %) и не оказывают заметного влияния на фазовый состав оксидного слоя. Характерно, что наличие в пленках примесей заметно сказывается на окраске этого слоя.

4. ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ИЗ ОКСИДОВ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Как было сказано в параграфе 3, при микроплазменном анодировании вентильных металлов на поверхности анода и в приповерхностном слое раствора электролита возникают локальные микрообласти с высокой температурой и давлением. Благодаря этому в приэлектродном пространстве могут протекать термически стимулируемые химические превращения компонентов электролита с участием продуктов окисления анода. В зависимости от условий протекания процесса и

свойств образующихся в результате этих превращений продуктов могут формироваться либо сложные покрытия на поверхности анода, либо высокодисперсные продукты в виде порошка. Химический состав покрытий определяется прежде всего набором химических элементов, попавших в зону взаимодействия, т. е. составом электролита и материалом анода, и поэтому возможно формирование многих химических соединений, а также тугоплавких оксидов. При этом возможно формирование покрытий, которые по своим свойствам значительно превосходят традиционные оксидные пленки и могут быть нанесены на изделия из легкоплавких металлов, что с помощью обжиговой технологии недостижимо.

Нами проведено исследование [21] особенностей формирования на поверхности алюминия и его медьсодержащего сплава (Д-16АТ) оксидных пленок в растворе гексафторцирконата калия. За 30 мин МПА на поверхности алюминия образуются сплошные твердые пленки молочно-белого цвета толщиной 40–50 мкм. За 3 ч толщина пленки достигает примерно 120 мкм. Следует отметить, что с увеличением толщины пленки возрастает зернистость ее поверхности.

Если на нелегированном алюминии процесс МПА начинает протекать при плотности тока 10 А/дм^2, то на сплаве алюминия Д-16АТ – лишь при 20 А/дм^2. За 30 мин образуются твердые пленки толщиной 45—50 мкм, за 3 ч – до 130 мкм. Формируемая пленка имеет светло-коричневый цвет (до 20 мкм), а при толщине более 50 мкм – темно-коричневый.

Результаты определения химического состава покрытий показали, что общее содержание в них элементов, как в объеме всей пленки, так и в поверхностном слое составляет (масс. %): алюминия – 24–26, циркония – 52–54, кислорода – 19–20, калия – 1–2 и фтора – 1–2 и практически не различается для покрытий, полученных на чистом алюминии и на исследованном сплаве.

Рентгенографическое исследование образовавшихся пленок позволило установить, что их фазовый состав представлен диоксидом циркония – тетрагональной и моноклинной модификаций, а также разными модификациями оксида алюминия. При этом доля кристаллического оксида алюминия существенно меньше по сравнению с долей диоксида циркония. Фазовый состав пленок одинаков для алюминия и его изучавшегося сплава. Пленки толщиной менее 3 мкм содержат лишь следовые количества кристаллического оксида алюминия и диоксида циркония. Увеличение толщины оксидного слоя до 8–10 мкм сопровождается существенным повышением содержания фаз диоксида циркония, а содержание кристаллического оксида алюминия сохраняется на уровне примесного количества. При этом рефлексы тетрагональной модификации диоксида циркония регистрируются на рентгенограммах как тонких, так и толстых пленок, а рефлексы моноклинной модификации наблюдаются у пленок толщиной более 25 мкм. Соотношение количества фаз диоксида циркония данных модификаций и содержание фазы Al_2O_3 с увеличением толщины покрытия практически не изменяются. Несоответствие между малым количеством кристаллического оксида алюминия и данными химического анализа, согласно которому содержание алюминия составляет 24–26 масс. %, указывает на то, что значительная часть оксида алюминия находится в рентгеноаморфном состоянии.

Особенности формирования диоксида титана на поверхности алюминия и его медьсодержащего сплава исследовали в водном растворе диоксалатооксотитаната (IV) калия – $K_2[TiO(C_2O_4)_2]$. На поверхности алюминия формируются твердые механически прочные пленки серо-коричневого цвета толщиной до 700 мкм. Зависимости толщины покрытия от времени его формирования при различных концентрациях $K_2[TiO(C_2O_4)_2]$ в электролите имеют линейный характер. Формирование покрытия на поверхности исследовавшегося сплава протекает аналогично.

Рентгенографическое исследование покрытий позволило установить, что в их состав входят две кристаллические фазы – рутильная и анатазная модификации диоксида титана, причем рутил является основной фазой, а анатаз – в виде следовых количеств. В покрытии на сплаве алюминия содержание анатаза несколько больше, чем на алюминии. Это, по-видимому, можно объяснить включением легирующих компонентов сплава в барьерную пленку, что приводит к уменьшению ее сопротивления и соответственно температуры в зоне искровых разрядов. После отделения керамической пленки от подложки на внутренней ее стороне рентгенографически обнаружены следовые количества TiO_2 (рутил), α- и γ-Al_2O_3 и Al_2TiO_5. Анатазная модификация TiO_2 в этом случае не обнаружена. В пленке, оставшейся на поверхности алюминия после отделения основного керамического покрытия, кроме TiO_2 (рутил) идентифицированы еще фазы Al_2TiO_5, α- и γ-Al_2O_3.

Исследование Оже-спектров внешней поверхности образующихся оксидных слоев (100–500 мкм) не позволило обнаружить в них даже следов алюминия. Однако на внутренней поверхности этих слоев (отделенных от подложки) и на поверхности оставшейся на подложке пленки (2–3 мкм) фиксируется до 10 ат.% Al. Содержание его в оставшейся пленке постепенно увеличивается в направлении к подложке и на глубине 0,5–0,6 мкм составляет уже 50 ат.%. Приведенные результаты указывают на сходство тонкого оксидного слоя на поверхности алюминия, формирующегося из растворов, содержащих соединения Ti(IV) и Zr(IV). Различие состоит в том, что Al_2O_3 соосаждается с TiO_2 только на ранней стадии процесса, а в случае ZrO_2 процесс соосаждения не прекращается даже на стадии образования толстых оксидных слоев. Можно полагать, что слой TiO_2 менее проницаем для раствора электролита и ионов Al(III) по сравнению со слоем ZrO_2.

Особенности МПА алюминия в водном устойчивом к гидролизу растворе тартратного комплекса Ti(IV) сравнивали с процессом МПА, протекающим в растворе винной кислоты и тартрата калия [23].

В растворе винной кислоты и тартрата калия на поверхности алюминия в течение 30 мин формируются твердые пленки белого цвета толщиной 40–50 мкм. По данным рентгенографического анализа, они состоят из α-Al_2O_3 (основная фаза) и следовых количеств γ- и δ-Al_2O_3.

При введении в раствор винной кислоты (0,1 моль/л) свежеосажденного гидроксида титана (0,04 моль/л) происходит его медленное растворение с образованием растворимого устойчивого к гидролизу тартратного комплекса титана (pH = 4). Процесс МПА в этом случае протекает более энергично, чем в растворе винной кислоты и тартрата калия. В данном случае за 30 мин на поверхности алюминия формируются твердые керамикоподобные пленки светло-коричневого цвета толщиной порядка 200 мкм. За 3 ч толщина пленки достигает 1 мм и

приобретает темно-коричневый цвет. С увеличением толщины возрастает зернистость поверхности формируемой пленки. Толстые пленки (более 100 мкм) при деформации подложки легко отделяются от нее в виде керамических пластинок. При этом на поверхности алюминия остается слой толщиной 1–3 мкм.

Рентгенографическое исследование сформированных толстых (200–1000 мкм) пленок позволило установить, что в их состав входят две кристаллические фазы диоксида титана – анатазной и рутильной модификаций в сопоставимых количествах. В более тонких пленках (до 100 мкм) содержание рутильной фазы больше, чем анатазной. После отделения керамической пленки от подложки на внутренней ее стороне рентгенографически обнаружены TiO_2 (анатаз и рутил) и Al_2TiO_5. В пленке, оставшейся на поверхности алюминия после отделения основной керамической пленки, идентифицирована только фаза γ-Al_2O_3.

Исследование Оже-спектров внешней поверхности покрытий, образующихся на алюминии в растворе тартратного комплекса титана, не позволило обнаружить в них даже следов алюминия. На поверхности пленки, оставшейся на алюминии после отделения керамической пластинки, присутствуют рефлексы, соответствующие титану и кислороду, а после ее ионного травления на глубину 1,5 мкм – алюминию и кислороду.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ-ПЛАЗМЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Электрохимически-плазменные процессы с участием компонентов раствора могут протекать на поверхности не только алюминия, но и других вентильных металлов (т. е. металлов, для которых характерно образовывать при анодной поляризации защитную оксидную пленку с высоким сопротивлением) – титана, циркония, ниобия и др. Такого рода процессы с участием в качестве электрода титана мы использовали для синтеза титанатов бария в виде пленочной оксидной структуры [24]. Электролитами в этом синтезе служили водные растворы гидроксида и формиата бария.

Установлено, что в растворе формиата бария электрохимически-плазменный процесс приводит к образованию пленок, состоящих из смеси диоксида титана (анатаз, рутил), титаната ($BaTiO_3$) и тетратитаната ($BaTi_4O_9$) бария. Толщина пленок, формирующихся в течение 30 мин, составляла 35 мкм, однако при подкислении этого раствора муравьиной кислотой до pH 2 формируются пленки из титанатов бария ($BaTiO_3$) и ($BaTi_4O_9$) и небольшого количества TiO_2 рутильной модификации, а при подщелачивании до pH 9 образуются пленки из $BaTiO_3$. В растворе гидроксида бария формируются пленки из титаната бария ($BaTiO_3$) толщиной от 3 до 45 мкм.

На рис. 6 представлены зависимости толщины пленок $BaTiO_3$ от времени их формирования при различных концентрациях растворов и соответственно различных напряжениях формирования. Характер роста пленок $BaTiO_3$ зависит от концентрации гидроксида бария и напряжения формирования. С увеличением концентрации $Ba(OH)_2$ и напряжения скорость роста пленок увеличивается. Наиболее качествен-

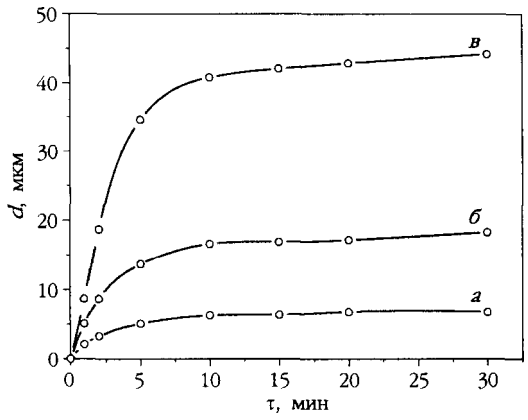


Рис. 6. Зависимость толщины d покрытия от времени τ электролиза в растворе гидроксида бария: *а* – 250 В и 0,3 моль/л; *б* – 210 В и 0,3 моль/л; *в* – 250 В и 0,1 моль/л

ные (твердые, серо-белого цвета, толщиной от 3 до 45 мкм) пленки образуются при концентрации $Ba(OH)_2$ 0,3 моль/л и напряжении 250 В. Следует отметить, что с увеличением толщины пленки возрастает зернистость ее поверхности.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что фазовый состав сложного оксида, формируемого с участием компонентов раствора и ионов, принадлежащих металлической подложке, существенно зависит от химического состава раствора, содержащего участвующие в реакции ионы. Однако температурные условия, в которых происходит химическое превращение, благодаря действию электрохимической плазмы, далеко не всегда обеспечивают вовлечение в реакцию образования сложной оксидной фазы всех ионов металла, находящегося в растворе, и это делает в настоящее время невозможным прогнозирование состава продукта плазменно-электрохимического синтеза сложных оксидных фаз без выполнения экспериментального исследования. Тем не менее ясно, что потенциальные возможности рассмотренного метода синтеза значительны.

6. ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

Использование анодно-плазменных процессов в водной среде перспективно для получения не только пленочных слоев, но и высокодисперсных оксидных фаз.

Результаты выполненного нами исследования [25] позволили разработать электрохимический метод синтеза ультрадисперсных TiO_2 и ZrO_2 в растворе азотной кислоты в условиях анодно-плазменной эрозии титана и циркония.

При проведении процесса в растворе азотной кислоты с концентрацией от 0,1 до 1,0 моль/л при напряжениях ниже потенциала начала эрозии протекает обычный рост анодной оксидной пленки на поверхности титана и циркония, и золи наночастиц TiO_2 и ZrO_2 не формируются. При достижении определенного потенциала, зависящего от концентрации кислоты в растворе, в случае титана происходит пробой оксидной пленки, скалывание ее с поверхности анода и образование ямок травления, которые в зависимости от условий проведения процесса репассивируются (зарастают оксидом) либо превращаются в центры активации – участки, где происходит активное анодное растворение с образованием золя частиц TiO_2 при потенциалах начала эрозии (23–100 В). Этот процесс сопровождается характерным шумом в виде хлопков (область активного растворения), а при потенциалах начала искрения (195–250 В) – светящимися микроплазменными

разрядами (область микроплазменных разрядов). В случае циркония образования частиц ZrO_2 до появления искрения (240–330 В) не происходит, а электрод покрывается плотной оксидной пленкой черного цвета. Только при повышении потенциала до потенциала искрения происходит пробой оксидной пленки, который проявляется в виде характерного шума (в виде хлопков) с образованием золя частиц ZrO_2, и по всей поверхности пленки наблюдаются голубые микроплазменные разряды, а затем, при дальнейшем повышении потенциала, весь анод полностью охватывается плазмой, оксидная пленка становится рыхлой и происходит ее скалывание с поверхности анода. Таким образом, в случае циркония потенциал начала эрозии и потенциал начала искрения совпадают.

Электронно-микроскопическое исследование золей TiO_2 показало, что размеры частиц лежат в нанометровой области (10–80 нм). Наибольшее число частиц имеет размеры до 30 нм. В растворе HNO_3 (0,1–0,65 моль/л) золь содержит в основном частицы округлой формы размером 10–30 нм.

При потенциалах активного анодного растворения титана в растворе HNO_3 (0,1–0,25 моль/л) формируются золи, содержащие частицы рутильной модификации с небольшой долей анатаза, а в растворах HNO_3 концентраций 0,65–1,5 моль/л – только рутильной модификации. В области микроплазменных разрядов формируются золи TiO_2 рутильной и анатазной модификаций.

При анодно-плазменной эрозии циркония в растворах HNO_3 с концентрацией 0,1–1,0 моль/л при потенциалах 240–330 В и выше формируются золи, содержащие нанометровые частицы ZrO_2 (10–80 нм) моноклинной модификации с примесью тетрагональной, причем золи оксида циркония формируются только при потенциалах искрения.

Таким образом, при электрохимической эрозии титанового анода можно получать в растворах азотной кислоты золи, содержащие нанометровые частицы в доискровой области рутильной модификации, в области микроплазменных разрядов – смесь анатазной и рутильной модификаций, а при электрохимической эрозии циркония – нанометровые частицы ZrO_2 моноклинной модификации со следами тетрагональной.

Полученные результаты указывают на возможность синтеза высокодисперсных оксидов электрохимически-плазменным методом, причем и высокотемпературных их полиморфных модификаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя цель данной статьи заключалась лишь в систематическом изложении результатов исследований, выполненных на кафедре неорганической химии в направлении, определяемом названием статьи, и не ставилась задача охарактеризовать современное состояние исследований в этой области, выполняемых научными коллективами разных стран, однако, как считают авторы статьи, она позволяет составить представление не только о содержании выполненных у нас работ, но и демонстрирует наличие больших потенциальных возможностей дальнейшего развития и углубления исследований в области химии процессов электрохимичес-

кого и плазменно-электрохимического получения оксидных материалов на поверхности алюминия и других металлов, а также возможностей получения важных в практическом отношении технологических результатов.

Обращает на себя внимание сложный характер влияния условий электрохимического окисления алюминия в электролитах различного состава и наличие существенного влияния на этот процесс состава алюминиевых сплавов. С полной определенностью можно говорить, что процесс формирования анодных пленок на алюминии и его сплавах – это многостадийный процесс, в котором активное участие принимают компоненты электролита. Взаимодействие их с растущей пленкой оксида обусловливает переход в раствор части окисленного алюминия, входящего в состав химически недостаточно стойкого первичного оксидно-гидроксидного продукта окисления, и рекристаллизацию нерастворенной части этого продукта с образованием пористой системы с регулируемой структурой пор, причем структурные особенности пленок существенно сказываются на их механических свойствах и химической стойкости. Сложность процессов, протекающих как на электрохимической стадии процесса оксидирования, так и следующих стадиях структурно-химических превращений первичного образующегося при оксидировании продукта определяет необходимость продолжения исследований, направленных на выявление всех возможных путей модифицирования структуры и свойств оксидных пленок.

Отмеченная пористая структура оксидных пленок и возможности ее регулирования (причем это регулирование выражается не только в возможности получения пор различного размера и в различной концентрации, но и в том, что они могут создавать хорошо упорядоченную систему совершенно одинаковых каналов, пронизывающих основную толщу пленок) открывают большие возможности, пока только начавшие реализовываться, для получения нанокомпозитов, представляющих собой оксидные пленки, заполненные различными нанодисперсными твердыми веществами, что позволяет регулировать в широких пределах окраску и соответственно декоративные качества пленочных покрытий, а также получать пленочные диэлектрические структуры с порами, заполненными ферромагнитными металлами и оксидами, и материалы, представляющие собой регулярно расположенные цилиндрической формы наноструктуры из квантоворазмерных полупроводников. Свойства такого рода нанокомпозитов в настоящее время изучаются во многих научных коллективах различных стран, разрабатывающих различные проблемы нанотехнологии.

Развитие и расширение исследований закономерностей электрохимически-плазменных процессов на поверхности вентильных металлов с использованием растворов различного химического состава и концентрации, несомненно, позволит создавать новые технологические процессы получения оксидных пленочных структур с различными защитными, механическими и другими свойствами. При этом существенно, что имеются возможности, пока в полной мере не охарактеризованные экспериментально, формировать продукты электрохимически-плазменных превращений в растворах разнообразного химического состава на поверхности различных металлов помимо тех, которые обладают свойствами алюминия и титана.

Особый интерес представляют процессы формирования оксидных пленочных покрытий на поверхности изделий из железа и его сплавов. Исследования в этом направлении начаты в нашем научном коллективе и уже позволили получить результаты, указывающие на возможность создания таким образом защитных пленок с комплексом полезных свойств на железных сплавах.

Заслуживает внимания и направление исследований, ставящих целью выявить пути получения ультрадисперсных оксидов простых и, в особенности, сложных оксидов с регулируемой дисперсностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маскевич Т. Л., Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Свиридов В. В* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 3. С. 88–90.

2. *Маскевич Т. Л., Щукин Г. Л., Беланович А. Л.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1990. № 2. С. 16–19.

3. *Щукин Г. Л., Кулешова И. Л., Беланович А. Л., Савенко В. П.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 1. С. 13–16.

4. *Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Поздняк С. К., Савенко В. П.* // Защита металлов. 1986. № 5. С. 816–818.

5. *Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Савенко В. П., Свиридов В. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 4. С. 93–96.

6. *Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Савенко В. П., Свиридов В. В.* // Защита металлов. 1986. № 3. С. 445–446.

7. *Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Савенко В. П., Свиридов В. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 4. С. 99–101.

8. *Свиридов В. В., Щукин Г. Л., Беланович А. Л. и др.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 2. С. 97–99.

9. *Щукин Г. Л., Савенко В. П., Беланович А. Л., Свиридов В. В* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1988. № 1. С. 75–78.

10. *Маскевич Т. Н., Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Свиридов В. В.* // Защита металлов. 1989. № 2. С. 319–321.

11. *Сердюк Г. И., Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Кузьмичев А. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1990. № 2. С. 3–5.

12. *Семешко А. В., Ерошкин В. И., Щукин Г. Л. и др.* // А. с. СССР. № 1641109. 1990.

13. *Коледа В. В., Щукин Г. Л., Свиридов В. В., Беланович А. Л.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 5. С. 47–50.

14. *Коледа В. В., Щукин Г. Л., Свиридов В. В., Беланович А. Л.* // Защита металлов. 1984. № 5. С. 795–798.

15. *Мардилович П. П., Коледа В. В., Щукин Г. Л., Свиридов В. В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 1. С. 30–35.

16. *Стрельцов Е. А., Щукин Г. Л., Коледа В. В.* // Защита металлов. 1985. № 1. С. 116–118.

17. *Савенко В. П., Беланович А. Л., Щукин Г. Л.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 2. С. 3–5.

18. *Савенко В. П., Беланович А. Л., Щукин Г. Л., Свиридов В. В.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 2. С. 34–37.

19. *Свиридов В. В., Щукин Г. Л., Беланович А. Л. и др.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1994. № 3. С. 12–17.

20. *Щукин Г. Л., Свиридов В. В., Беланович А. Л. и др.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 3. С. 5–7.

21. *Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Савенко В. П. и др.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 6. С. 939–941.

22. *Щукин Г. Л., Савенко В. П., Беланович А. Л., Свиридов В. В.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, вып. 2. С. 241–244.

23. *Щукин Г. Л., Савенко В. П., Беланович А. Л., Свиридов В. В.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1998. № 3. С. 5–8.

24. *Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Савенко В. П., Свиридов В. В.* // Докл. НАН Беларусі. 1999. Т. 43, № 1. С. 57–58.

25. *Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Карпушенков С. А. и др.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 2. С. 9–12.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Minsk-2001

УДК 546.07:631.656.657.659.661.662.664

Н. Н. КОСТЮК, Т. А. ДИК

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТОКОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Особое место среди координационных соединений занимают хелатокомплексы, представителями которых являются β-дикетонаты металлов. Они нашли свое применение при газофазном разделении изотопов, для выделения и разделения металлов методами транспортных реакций, получения высокочистых металлов и высокотемпературной и сверхпроводящей керамики, при получении металл-содержащих пленок, при изготовлении катализаторов, в газохроматографическом и масс-спектрометрическом анализах, в аналитической химии и т. д. [1–4]. Возрастание масштабов потребления хелатокомплексов стимулирует проведение иссле-довательских работ по оптимизации и масштабированию методов их получения [5]. Особый интерес в последние годы представляют собой β-дикетонаты редкоземельных элементов (РЗЭ). Это связано с постоянным расширением областей применения РЗЭ в современной промышленности и научных исследованиях. Известно более ста важных областей использования РЗЭ [6–15].

В настоящее время на территории Республики Беларусь найдено бастнезитное местонорождение металлов иттриевой подгруппы. Вторым отечественным источником РЗЭ могут послужить отвалы фосфогипса, скопившиеся в результате деятельности Гомельского химического завода. Содержание РЗ металлов в них составляет 0,5 %, что считается приемлемым с точки зрения их промышленного извлечения. Разработку технологии получения РЗЭ из фосфогипса уже ведет ряд научных учреждений республики. Кроме того, в последние десятилетия значительно возрос транзит металлов в западном направлении по территории республики, что поставило перед таможенными службами и МВД РБ задачу оперативного контроля провозимых металлов и их соответствия сопровождаемой документации. В плане решения данного вопроса нами была разработана специальная методика количественного определения РЗ металлов, основанная на методе газовой хроматографии их хелатокомплексов. Учитывая постоянное расширение областей применения РЗЭ в промышленности, технике и науке, становится очевидным, что развитие химии редкоземельных элементов представляет вполне определенный и сформировавшийся интерес для Беларуси.

Осуществление многих технологических процессов как по извлечению и очистке РЗЭ из руд и концентратов, так и в промышленности и технике тесно связаны с химией их хелатокомплексов. Для синтеза координационных соединений применяют самые разнообразные методы: прямое взаимодействие компонентов (лигандов

и источника металла-комплексообразователя); обмен лигандов и металлов; темплатный синтез, включающий и метод возникающих реагентов; электрохимический [16]. Сюда же необходимо добавить метод доокисления или восстановления центрального атома-комплексообразователя. Все перечисленные способы синтеза с тем или иным успехом применимы для получения β-дикетонатов РЗЭ.

К методу прямого взаимодействия компонентов относятся способы получения β-дикетонатов РЗЭ путем взаимодействия лигандов (β-дикетонов) с оксидами, гидрооксидами, карбонатами, карбонилами РЗ металлов. Получение хелатокомплексов из оксидов, гидрооксидов и карбонатов выгодно с экономической точки зрения [5], т. к. используемые реагенты доступны, дешевы и устойчивы при нормальных условиях, не требуют дополнительной переработки. Однако по ходу реакции при синтезе выделяется вода, что может приводить к гидролизу целевого продукта. Кроме того, требуется достаточно высокая кислотность β-дикетона, а это возможно только для фторированных соединений. Указанные ограничения делают это направление слабоэффективным при промышленном и полупромышленном синтезах β-дикетонатов РЗЭ.

Взаимодействие β-дикетонов с карбонилами металлов приводит к неплохим результатам, но приходится использовать неустойчивые на воздухе, высокотоксичные карбонилы. Данный процесс длителен и его можно использовать в лабораторной практике при наличии сухих боксов и соответствующих мер защиты [5].

Более оптимальным является метод прямого взаимодействия РЗ металла с β-дикетоном. Но здесь надо иметь достаточно активный металл и сильный с точки зрения кислотности β-дикетон. Большинство РЗ металлов имеют довольно высокую активность, чего нельзя сказать о нефторированных β-дикетонах. Немаловажную роль играет и способ проведения реакции. Возможны три варианта: газофазный, жидкофазный и трибохимический [16].

Координационные соединения в газовой фазе получают в вакуумной установке путем непосредственного взаимодействия парообразных атомарных металлов и лигандов. Проведение этих реакций ограничено устойчивостью хелатокомплексов в высокотемпературной среде. Зачастую такие реакции сопровождаются разложением целевого продукта и превращением лигандных систем. Наибольшая эффективность в газофазных синтезах достигается при соконденсации паров металлов и лигандов при низких температурах (криосинтез).

Проведение прямого синтеза координационных соединений в газовой фазе требует определенного аппаратурного оформления, причем с увеличением температуры плавления и кипения металла синтез затрудняется. Слабоэффективен газофазный синтез и с точки зрения повышенных энергозатрат.

Трибохимический метод синтеза (или механосинтез) координационных соединений основан на условиях граничного трения [16]. Синтезы в плаве и трибохимические реакции могут рассматриваться как твердофазные, сопровождающиеся переходом в жидкую фазу или, что не исключено, как протекающие в плазме. Считается, что образование комплексов в условиях граничного трения через хемосорбционные процессы связано с переносом электрона с атома металла на лиганд и переориентацией адсорбированных молекул в соответствии с геометрией комплекса. Важным фактором успешного проведения трибохимического син-

теза координационных соединений является появление в области фрикционного контакта зон с локальной температурой выше 1273 К. Это приводит к образованию трибоплазмы в микрообъемах, в которой происходят реакции комплексообразования. Помимо необходимости определенного аппаратурного оформления, механосинтез дает низкие выходы целевого продукта. Зачастую реакции протекают медленно. Возможно загрязнение целевого продукта компонентами сплава контртела пары трения.

Синтезы координационных соединений из нульвалентных металлов в жидкой фазе основываются на непосредственном взаимодействии металлов и лигандов, а также на окислительном растворении компактных металлов в неводных средах. Метод прямого взаимодействия металлов с лигандами, в отличие от газофазного и трибохимического методов, не требует специальной аппаратуры. Сама реакция описывается простой схемой:

$$M + nLH = ML_n + n/2H_2.$$

Простота аппаратурного оформления реакции в данном случае сочетается с отсутствием побочных веществ, что ведет к максимально возможной чистоте целевого продукта. Однако данный метод не нашел еще широкого препаративного применения, с одной стороны, из-за невысокой активности металлов-комплексообразователей и слабой кислотности многих β-дикетонов, а с другой стороны – из-за недостаточного внимания исследователей к данному методу [17].

Нами была исследована возможность получения пивалоилтрифторацетоната скандия путем прямого взаимодействия металлического скандия с пивалоил-трифторацетоном [5, 18]. Реакцию проводили в закрытом сосуде в среде метанола при комнатной температуре. К навеске скандия 7,5 ммоль было добавлено 23 ммоль пивалоилтрифторацетона (НПТА) в 15 мл метанола. Растворение металла происходило в течение двух месяцев. Из полученного раствора было выделено кристаллическое вещество с желтоватым оттенком. Температура его плавления составила 57 °С. Согласно данным весового анализа содержание металла в составе хелатокомплекса – 6,95 % (вычислено для $Sc(ПТА)_3$ – 7,13 %). В масс-спектре полученного соединения наблюдались сигналы *m/z* со значениями 434 (100 %), 435 (14,6 %), 628 (22,2 %), 629 (5,8 %), свидетельствующие о наличии трис-пивалоил-трифторацетоната скандия. Первые два сигнала соответствовали иону $[Sc(ПТА)_2]^+$ и имели максимальную интенсивность. Такое поведение в масс-спектре, когда максимальная интенсивность принадлежит бис-ионам, характерно при фрагментации трис-хелатокомплексов РЗЭ [19]. Как видно из приведенных данных, прямое взаимодействие скандия с пивалоилтрифторацетоном приводит к получению трис-пивало лтрифторацетоната скандия с практически количественным выходом. Однако данный процесс весьма затянут по времени, что еще раз указывает на необходимость поиска путей ускорения реакции.

Таким образом, из всех возможных путей получения β-дикетонатов РЗЭ за счет прямого взаимодействия компонентов определенного внимания с точки зрения перспектив масштабирования заслуживает жидкофазный метод синтеза с использованием нульвалентных РЗ металлов. Жидкофазный синтез позволяет получать чистые целевые продукты, прост при его проведении, экологичен и не

требует сложного аппаратурного оформления. Однако для его использования в промышленности необходимо провести цикл исследовательских работ по поиску приемов ускорения протекания процесса синтеза.

В настоящее время метод обмена лигандов и металлов является наиболее востребованным методом синтеза β-дикетонатов металлов вообще и хелатокомплексов РЗЭ в частности. Синтез обычно описывается следующим уравнением:

$$Ln(NO_3)_3 + 3LH + 3NaOH = LnL_3 + 3NaNO_3 + 3H_2O.$$

Вместо нитрата может быть использован хлорид РЗ металла, а вместо гидрооксида натрия – гидрооксид калия.

Как видно из приведенного уравнения реакции, по ходу синтеза выделяется нитрат натрия и вода, загрязняющие целевой продукт. Если от хлорида или нитрата натрия технически избавиться несложно путем перекристаллизации хелатокомплекса из неводного растворителя (спирты, ацетонитрил, ароматические углеводороды), то наличие воды обычно приводит к гидратированию и далее к гидролизу хелатокомплекса. Гидролиз β-дикетонатов РЗЭ значительно снижает их летучесть или вообще приводит к ее потере [1].

По приведенной выше схеме одностадийного синтеза могут быть получены аддуктированные трис-β-дикетонаты РЗЭ. Нами были синтезированны 16 комплексных соединений Eu с теноилтрифторацетоном (НТТА), дибензоилметаном (НДБМ), бензоилацетоном (НБА), 2-нафтилтрифторацетоном (ННТФА), бензоилтрифторацетоном (НБТА) в качестве ацидолигандов и с 1,10-фенантролином (1,10 Phen), пиперидином (НР), диантипирилметаном (ДАПМ), диантифенилметаном (ДАФМ), трибутилфосфатом (ТБФ) и водой в качестве нейтральных лигандов [20].

Синтез проводился по следующей методике: навеску 1,3-дикетона и нейтрального лиганда растворяли в соответствующем растворителе (ацетон или этанол) и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли водный раствор (рассчитаное количество) 1 н NaOH. Продолжая перемешивание, по каплям добавляли водный раствор нитратной или хлоридной соли европия (III) в соответствующем количестве. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали смесью воды и растворителя 1:1 или чистым растворителем и сушили до постоянного веса в эксикаторе над P_2O_5. Состав полученного соединения подтверждали данными элементного анализа на металл, углерод и водород, а также данными колебательной спектроскопии.

Анализ спектров $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ флуоресценции кристаллических порошков $Eu(БТА)_3 \cdot 2ДАМФ$, $Eu(БТА)_3 \cdot 1{,}10$ Phen, $Eu(БТА)_3 \cdot 2ДАПМ$, $Eu(НТФА)_3 \cdot H_2O$, $Eu(НТФА)_3 \cdot 2ДАПМ$, $Eu(НТФА)_3 \cdot 1{,}10$ Phen, $Eu(ТТА)_3 \cdot H_2O$, $Eu(ТТА)_3 \cdot 2HP$, $Eu(ТТА)_3 \cdot 6ТБФ$, $Eu(ТТА)_3 \cdot ДАФМ$, $Eu(ТТА)_3 \cdot ДАПМ$, $Eu(ТТА)_3 \cdot НТТА$, $Eu(ТТА)_3 \cdot 1{,}10$ Phen, $Eu(ДБМ)_3 \cdot 1{,}10$ Phen, $Eu(ДБМ)_3 \cdot HP$, $NaEu(БА)_4$ и их растворов в толуоле показал, что состав и строение хелатокомплексов сохраняются при растворении в голуоле. Отсутствие расщепления и симметричность полосы $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ перехода в спектре флуоресценции однозначно указывают на однородность состава полученных комплексов.

Для исключения процессов гидратации и гидролиза целевого продукта процесс синтеза β-дикетонатов РЗЭ можно проводить по двухстадийной схеме:

$$LH + NaOH = NaL + H_2O,$$
$$Ln(NO_3)_3 + 3NaL = LnL_3 + 3NaNO_3.$$

Как видно из приведенных уравнений реакций, контакт воды и хелатокомплекса лантаноида исключается, а очистку целевого продукта нужно проводить только от нитрата (хлорида) натрия.

В качестве конкретного и типичного примера получения хелатокомплексов РЗЭ мы приводим синтез трис-пивалоилтрифторацетоната празеодима. Навеску $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ – 2,47 г (6,9 ммоль) растворяли в 10 мл 96 % этанола. К раствору празеодима при интенсивном перемешивании добавляли раствор 22,8 мл (21 ммоль) пивалоилтрифторацетоната натрия. Наблюдалось выпадение хлопьевидного белого осадка, который далее отфильтровывали. Фильтрат упаривали на 2/3 объема и снова фильтровали, отделяя выпавший белый осадок. Полученные белые осадки представляли собой хлорид натрия (проведена качественная реакция с нитратом серебра). При дальнейшем упаривании маточного раствора наблюдалось отслоение маслообразной жидкости зеленоватого цвета. Маслянистый продукт отделялся на делительной воронке и был оставлен на воздухе до стабилизации веса. В течение 10–14 дней происходило затвердевание маслообразного продукта и образование парафинообразного светло-салатового вещества. Вес полученного продукта составил 6,4 г. Рассчитанный для $Pr(ПТА)_3 \cdot 2EtOH$ выход составил 91,2 %. Состав полученного хелатокомплекса был подтвержден анализом на металл: Pr – 17,06 %, вычислено для $Pr(ПТА)_3 \cdot 2EtOH$ – 17,16 %. Данные элементного анализа на металл находились в соответствии с данными, полученными из анализа ИК спектра хелатокомплекса. В области валентных колебаний ОН-групп наблюдалось поглощение в виде широкой полосы с максимумом 3330 $см^{-1}$. О процессе хелатообразования свидетельствовали также полосы поглощения в области 1620–1500 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям СО и СС полуторных связей квазиароматического металлоцикла.

Аналогичным методом был получен $Nd(ПТА)_3$. Полученный продукт парафинообразной консистенции розовато-сиреневого цвета был испытан на растворимость в различных растворителях. В спиртах, ацетоне и диэтиловом эфире хелатокомплекс растворялся полностью, но растворы либо сразу были мутными, либо мутнели через непродолжительное время (1–1,5 ч). За несколько часов растворы осветлялись и наблюдалось выпадение светлого порошкообразного вещества. В ароматических углеводородах растворение пивалоилтрифторацетоната неодима было полным и выпадение осадка не наблюдалось в течение нескольких суток. Неполярный растворитель гексан растворял лишь частично комплексное соединение, образуя прозрачный раствор светло-сиреневого цвета и осадок белого или белого с сиреневатым оттенком цветов. После удаления гексана из маточного раствора получалось парафинообразное вещество сиреневого цвета. Таким образом, с помощью гексана хелатокомплекс неодима разделялся на две формы: α-$Nd(ПТА)_3$ – парафинообразное вещество сиреневого цвета и β-$Nd(ПТА)_{2,5}$ – кристаллическое вещество с сиреневатым оттенком.

Из данных элементного анализа следовало, что α-$Nd(ПТА)_3$ по своему составу является трис-хелатокомплексом, в то время как β-$Nd(ПТА)_{2,5}$ представляет собой нестехиометрическое соединение.

В ИК спектрах выделенных соединений наблюдались значительные различия: в области валентных колебаний СО-, СС-связей 1700–1500 $см^{-1}$, характеризующих

образование квазиароматического металлоцикла в спектре β-$Nd(ПТА)_{2,5}$ наблюдалось снижение интенсивности полос поглощения и ее усиление в области 1450–1250 $см^{-1}$, что свидетельствовало об ослаблении CO-, CC-связей. Такое ослабление характерно при полимеризации в результате образования донорно-акцепторных связей между атомами кислорода и атомами неодима соседних молекул. Можно высказать предположение, что полимеризация ведет к образованию более напряженных молекулярных структур и, как следствие, к потере части лиганда. Пивалоилтрифторацетон имеет одну трет-бутильную группу и одну трифторметильную группу, поэтому близкое расположение двух молекул $Nd(ПТА)_3$ возможно только со стороны трифторметильных групп, тогда как наличие второго разветвленного периферийного радикала будет создавать напряженные структуры. Вероятно, возникающее напряжение и приводит к потере части лиганда при полимеризации.

Различия в ИК спектрах α- и β-форм наблюдались также и в области ниже 900 $см^{-1}$, характеризующей деформационные колебания хелатоцикла и связи Nd–O. Происходило перераспределение интенсивностей полос поглощения, лежащих в этом спектральном интервале, а также исчезновение ряда полос и появление новых.

Исходя из общих соображений, полимерная форма хелатокомплекса должна обладать пониженной летучестью. Из данных термогравиметрических исследований минимальные потери массы соответствовали β-$Nd(ПТА)_{2,5}$ и составляли 77,4 %. Для исходного комплекса максимальные потери массы достигали 80,4 %, а для α-$Nd(ПТА)_3$ – 83,1 %. Процесс возгонки пивалоилтрифторацетонатов неодима сопровождался частичным разложением, и основные потери массы наблюдались в следующих интервалах температур: для β-формы – 170–315 °C, для исходного соединения – 165–300 °C и для α-формы – 175–300 °C. Начало процесса возгонки для α-$Nd(ПТА)_3$ и для исходного соединения начиналось в интервале температур 50–60 °C, а для β-$Nd(ПТА)_{2,5}$ при 100 °C. Описанное термическое поведение соединений косвенно подтверждает предположение о более глубокой степени полимеризации β-формы хелатокомплекса. Более детальные сведения о степени полимеризации были получены из масс-спектроскопических исследований.

В масс-спектрах комплексов неодима с 1,3-дикетонами характерна последовательная потеря лигандов, и в масс-спектре могут наблюдаться три основных пика ионов: $[Nd(ПТА)_3]^+$, $[Nd(ПТА)_2]^+$, $[Nd(ПТА)]^+$ [19]. Сигналы всех трех ионов проявлялись следующим образом: для $[Nd(ПТА)_3]^+$ m/z составило 727–735, для $[Nd(ПТА)_2]^+$ – 532–531 и для $[Nd(ПТА)]^+$ – 338–341. Сигналы $[Nd(ПТА)]^+$ для α-$Nd(ПТА)_3$ имели интенсивность не выше 1,5 %. Для трехлигандных ионов может проявляться только элиминирование алкильных групп [19], что и наблюдалось в масс-спектрах: для обоих лигандов происходило отщепление трет-бутильных групп. В случае двух- и однолигандных ионов возможны также перегруппировочные процессы [19]. В результате электронного удара двух- и трехлигандные ионы теряют трифторалкильные группы. При этом происходит отрыв CF_2-групп и присоединение третьего атома фтора к соответствующему иону. Данному процессу соответствовали сигналы m/z 482–490.

Идентификация моно-, бис- и трис-молекулярных ионов пивалоилтрифторацетоната неодима не вызывает затруднений, т. к. неодим имеет довольно характерный изотопный состав [4]. В связи с этим в масс-спектрах молекулярные ионы,

содержащие в своем составе неодим, проявляются весьма специфическими сигналами, состоящими из групп по 7–8 сигналов с интенсивностями, соответствующими изотопному составу неодима.

В области сигналов m/z более 900 в масс-спектрах обоих комплексов наблюдались сигналы слабой интенсивности со значениями m/z 907–921, 1088–1113, соответствующие фрагментам димеров состава $[Nd_2(ПТА)_3F_2]^+$ и $[Nd_2(ПТА)_4F]^+$. В масс-спектре исходного соединения наблюдалась также серия сигналов m/z 1183–1193 и 1267–1281, которые также идентифицируются как осколки димеров.

Таким образом, α-$Nd(ПТА)_3$ представляет собой как минимум димер. Масс-спектр β-$Nd(ПТА)_{2,5}$ получить не удалось. Вероятно, комплекс является полимеризованным в гораздо большей степени, что сильно затрудняет регистрацию его масс-спектра.

Основываясь на приведенных выше результатах физико-химических исследований, можно предположить, что нестабильность трис-пивалоилтрифторацетоната неодима связана с дальнейшим углублением процесса полимеризации соединения, который происходит в течение продолжительного времени и приводит к деградации комплекса, т. е. потере части лиганда. Так, уже через полторы-две недели из α-$Nd(ПТА)_3$ путем обработки гексаном выделяется заметное количество β-$Nd(ПТА)_{2,5}$.

Проведенные исследования условий получения и физико-химических свойств трис-пивалоилтрифторацетоната неодима позволили сделать заключение о том, что снижение летучести хелатокомплекса происходит в результате его полимеризации. Как известно, неодим относится к легким РЗЭ, хелатокомплексы которых имеют большую склонность к полимеризации, чем координационные соединения тяжелых редкоземельных металлов. Для установления возможных процессов полимеразации хелатокомплексов тяжелых РЗЭ, приводящих к потере летучести, нами были проведены синтез и исследование физико-химических свойств трис-пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ, относящихся к иттриевой подгруппе.

Синтез пивалоилтрифторацетонатов гадолиния, диспрозия, гольмия, тулия, иттербия и лютеция (все трехвалентны) проводили методом обменных реакций в условиях аналогичных, описанным выше. Путем переосаждения из гексана были получены их α- и β-формы. Из результатов весового анализа трис-пивалоилтрифторацетоната диспрозия на металл следовало, что его β-форма теряет часть лиганда (0,25 моля). Исследование термической устойчивости данного хелатокомплекса также свидетельствовало о более глубоком процессе полимеризации для β-$Dy(ПТА)_{2,75}$. Так, максимальная степень превращения для α-формы составила 99,7 %, а для β-формы – 86,7 %. Основные потери массы начинались для α-формы при 208 °С, а для β-формы – при 228 °С.

Адекватные изменения наблюдались и в ИК спектре β-формы хелатокомплекса по сравнению с его α-формой. Так, в ИК спектре α-$Dy(ПТА)_3$ в области валентных колебаний карбонильных групп (1700–1500 $см^{-1}$) появлялись три абсорбционные полосы: 1616 ос., 1535 пл. и 1510 ср., соответствующие колебаниям полуторных связей CO и CC квазиароматического металлоцикла. В ИК спектре β-формы проявлялась только одна слабая полоса с частотой 1590 $см^{-1}$. По данным работы [21], эта частота относится к деформационным колебаниям CH_3-групп. В области 1450–1250 $см^{-1}$ наблюдалось значительное усиление интенсивности полос поглощения.

Данные изменения свидетельствовали об ослаблении полуторных связей CO и CC в квазиароматическом металлоцикле в результате углубления процесса полимеризации, т. е. образования сильных донорно-акцепторных связей между атомами кислорода и атомами диспрозия соседних хелатокомплексов. Значительные изменения в ИК спектре β-формы наблюдались и в области деформационных колебаний хелатоцикла ниже 900 $см^{-1}$, что являлось дополнительным подтверждением предположения о происходящем процессе полимеризации.

Аналогичные α- и β-формы трис-пивалоилтрифторацетонатов были получены для гадолиния (III) и лютеция (III). Физико-химические исследования подтвердили идентичность процессов полимеризации, сопровождающейся деградацией хелатокомплексов указанных металлов, так же как и в описанных выше исследованиях для неодима и диспрозия.

Совершенно иной характер имели α- и β-формы трис-пивалоилтрифторацетоната иттербия (III). Растворение полученного вещества $Yb(ПТА)_3$ в гексане происходило полностью. В течение двух недель не наблюдалось выпадения какого-либо осадка. Раствор оставался гомогенным, прозрачным. В течение 3–3,5 недель в растворе наблюдалась кристаллизация вещества в виде больших красных кристаллов, имеющих форму усеченной тетрагональной бипирамиды, которые образовывались на стенках стакана на границе раствора. На дне стакана наблюдалось выпадение мелкокристаллического осадка оранжево-красного цвета. Из данных элементного анализа следовало, что α- и β-формы $Yb(ПТА)_3$ отличаются незначительно. Весьма близки также и их термические свойства: максимальная степень превращения, по данным термогравиметрии, наблюдалась для α-формы (крупные красные кристаллы) и составила 97,7 %, для β-формы (мелкие оранжево-красные кристаллы) – 95,3 %. Указанные значения степени превращения являлись максимально высокими для всей серии синтезированных нами пивалоилтрифторацетонатов.

Аномально максимальная летучесть пивалоилтрифторацетоната иттербия в ряду РЗЭ совпадает с аномально высоким значением атомного радиуса иттербия в том же ряду РЗЭ [22].

Проведенные исследования физико-химических свойств трис-пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ позволили установить тот факт, что они являются полимерами. В ходе синтеза получаются вещества парафинообразной вязкой консистенции, соответствующие димерной α-форме. В течение некоторого времени (от нескольких часов до нескольких недель), а также в зависимости от способа выделения вещества происходит застывание парафинообразной массы и образование мутного канифолеобразного вещества – β-формы, являющейся, по сути, продуктом дальнейшей полимеризации. Углубление процесса полимеризации приводит к деградации хелатокомплексов РЗЭ, проявляющейся в потере от 0,25 до 0,5 моля пивалоилтрифторацетона из состава молекулы. Процесс полимеризации и деградации хелатокомплексов приводит к понижению их летучести, что подтверждается данными термогравиметрии. Этот факт находит подтверждение и в результатах газохроматографических исследований. Так, не наблюдается даже выхода из насадочной короткой колонки сигнала при хроматографировании β-формы пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ. Хроматографирование α-формы хелатокомплексов РЗЭ обязательно приводит к появлению сигнала в виде той или иной формы.

Известно, что аддукты трис-пивалоилтрифтоацетонатов РЗЭ с различными дополнительными нейтральными лигандами представляют собой координационно насыщенные смешаннолигандные комплексы. Варьирование нейтрального лиганда позволяет модифицировать свойства хелатокомплексов в широких пределах [23]. Образование аддуктов существенно изменяет свойства пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ: исключает возможность полимеризации, что повышает их растворимость и летучесть.

Для синтеза аддуктированных пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ нами были использованы следующие методики.

1. Синтез $LnL_3 \cdot x\,Phen$ проводили в две стадии. На первой стадии получали трис-пивалоилтрифторацетонаты РЗЭ, затем их растворяли при нагревании в этаноле и добавляли спиртовой раствор *о*-фенантролина, взятого в мольном соотношении 1:1 по отношению к $Ln(ПТА)_3$. При охлаждении раствора выпадал осадок аддуктированного хелатокомплекса.

2. Аддуктированные комплексы трис-пивалоилтрифторацетонатов РЗЭ с фенантролином получали, смешивая спиртовые растворы их гидратхлоридов, пивалоилтрифторацетоната натрия и фенантролина, содержащие реагенты в мольном соотношении 1:5:1 соответственно. Пивалоилтрифторацетонат натрия предварительно получали взаимодействием этанольного раствора пивалоилтрифторацетона с эквивалентным (1:1) количеством спиртового раствора гидрооксида натрия.

Для обеих методик синтеза выход хелатокомплексов составил более 90 %.

Результаты ИК спектроскопического исследования $Ln(ПТА)_3 \cdot x\,Phen$ показали, что наибольшие различия в спектрах неаддуктированных и аддуктированных комплексов наблюдаются в области валентных колебаний ОН-групп. В ИК спектрах аддуктов в этой области отсутствуют полосы валентных колебаний ОН-групп, поскольку фенантролин вытесняет воду из координационной сферы иона металла. Таким образом, о вхождении фенантролина в координационную сферу РЗЭ можно судить по отсутствию полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп [23].

В отличие от аддуктированных ацетилацетонатных комплексов РЗЭ, в состав пивалоилтрифторацетонатных комплексов входит менее моля фенантролина. По данным химического анализа в описываемых условиях получен трис-пивалоилтрифторацетонат европия с 0,25 Phen, хелатокомплексы неодима и диспрозия с 0,5 Phen и пивалоилтрифторацетонат празеодима с 0,75 Phen. Данная картина состава комплексов указывает на инконгруэнтность при растворении аддуктированных комплексов хелатокомплексов с фенантролином в этаноле. Данный факт можно объяснить большими стерическими затруднениями при вхождении фенантролина в координационную сферу иона РЗЭ при наличии пивалоилтрифторацетона в качестве ацидолиганда по сравнению с ацетилацетоном [23].

Нами был также проведен синтез аддукта пивалоилтрифторацетоната европия с 2,2-дипиридилом. Как и при использовании фенантролина, получен аддуктированный комплекс, где соотношение металл – нейтральный лиганд составляет 1:0,5. По данным ИК спектроскопии полос поглощения в области 3800–3200 $см^{-1}$ в ИК спектре синтезированного комплекса не наблюдалось, что свидетельствовало о вхождении дипиридила в координационную сферу европия (III).

Таким образом, нами получены трис-пивалоилтрифторацетонаты РЗЭ (европия, диспрозия и неодима) с фенантролином. Мольные соотношения металл – нейтральный лиганд в составе комплексов составляют 1:0,75–1:0,5. Полученные нами соединения, несмотря на нестехиометричный состав, обладают значительно большей летучестью, чем трис-пивалоилтрифторацетонаты РЗЭ. Данный факт подтверждает, что для трис-пивалоилтрифторацетонатов как легких, так и тяжелых металлов главной причиной потери летучести является полимеризация из-за координационной ненасыщенности трис-хелатокомплексов. Введение в их состав нейтральных лигандов, таких как фенантролин, 2,2-дипиридил или β-дикетон, приводит к уменьшению межмолекулярных взаимодействий, насыщению координационной сферы металла и, как следствие, увеличивает летучесть хелатокомплексов.

Таким образом, показано, что с помощью реакций обмена лигандов и металлов можно получать в препаративных количествах β-дикетонаты РЗЭ. Однако для избежания гидратации и гидролиза целевого продукта предпочтительно проводить синтез по двухстадийной схеме, что увеличивает время проведения синтеза и его трудоемкость. Целевой продукт после проведения реакции необходимо отделять и очищать от побочных веществ.

Одним из наиболее доступных препаративных методов получения координационных соединений является электрохимический синтез. Электросинтезы проводятся с использованием растворяющихся анодов или катодов [16]. Обычно наиболее широко используется анодное растворение металла. Сущность электрохимического синтеза описывается простой схемой:

$$\text{Анод:}\quad M^0 - ne^- = M^{n+};$$
$$\text{Катод:}\quad LH + e^- = L^- + 1/2\,H_2;$$
$$\text{Раствор:}\quad M^{n+} + nL^- = ML_n.$$

Очевидным является то обстоятельство, что в результате проведения электролиза исключено образование воды и, как следствие, исключается гидратирование и гидролиз целевого продукта. Сам процесс является экологически чистым, поскольку отсутствует выделение каких-либо вредных и агрессивных веществ. Синтез протекает в одну стадию, а аппаратурное оформление намного проще, чем в случае газофазного или трибохимического методов получения β-дикетонатов металлов. Работы, связанные с электрохимическим получением β-дикетонатов f-элементов, появились во второй половине 1980-х гг. и были связаны, главным образом, с актиноидами. В работе [1] упоминается об электрохимическом растворении тория в присутствии ацетилацетона, а в [24, 25] – о синтезе β-дикетонатов урана (IV) и уранила. В работе [26] описан анод для электрохимического синтеза летучих соединений урана. Что касается β-дикетонатов РЗЭ, то только в работе [27] упоминается об электросинтезе ацетилацетоната иттрия. В связи с этим нами был проведен электрохимический синтез диспрозия с дибензоилметаном [28].

Для электролиза была использована бездиафрагменная ячейка объемом 70 мл. Анод из металлического диспрозия располагался в центре, а вдоль внутренней поверхности ячейки – катод из никелевой фольги. В качестве электролита применяли 0,1 н раствор хлорида лития в 96 %-ном этаноле, в котором растворяли 6 ммолей 1,3-дифенил-1,3-пропандиона (НДБМ). Плотность тока в синтезе изменя-

ли от 20 до 10 мА/см^2 при постоянном напряжении от стабилизированного источника питания 3 В. Электролиз прекращали при мольном отношении перешедшего в раствор металла к растворенному НДБМ 1:4,5. Продолжительность электролиза составляла 3 ч, а количество прошедшего электричества равнялось 1512 К. Выход диспрозия по току оказался близким к теоретически рассчитанному для Dy(III).

По окончании электролиза раствор фильтровали, а растворитель отгоняли. Полученный осадок желтого цвета переосаждали из бензола, добавляя 10-кратный избыток гексана. Выход по току составил 84 %.

Найдено, %: Dy – 15,21; C – 68,08; H – 4,43. Для [Dy(НДБМ)(ДБМ)$_3$] вычислено, %: Dy – 15,38; C – 68,15; H – 4,26.

Уточнение состава соединения проводили на основе данных спектров ИК поглощения. Отсутствие полос в интервале 3200–3600 см$^{-1}$ свидетельствует о том, что в составе исследуемого соединения не содержатся ОН-группы, т. е. отсутствуют молекулы воды и этанола. Учитывая степень окисления диспрозия (+3), можно предположить наличие в комплексе трех молекул НДБМ в ацидоформе. Четвертая, являясь нейтральной, входит в состав соединения в кето-форме, на что указывает отсутствие поглощения в упомянутой области спектра. Для Ln(III) наиболее характерными координационными числами (КЧ) являются 7 или 8 [1]. В полученном нами комплексе три молекулы дибензоилметана в ацидоформе занимают шесть мест у центрального атома, а для молекулы НДБМ остается одно или два места. Чтобы уточнить количество кооординационных мест, занимаемых молекулой дибензоилметана, нами были привлечены дополнительные данные по термолизу и ИК спектроскопии синтезированных хелатокомплексов.

На основании этих данных можно сделать заключение, что в ИК спектре [Dy(НДБМ)(ДБМ)$_3$] не наблюдаются валентные колебания свободных карбонильных групп. Сдвиг полос поглощения ν(C=O) более 100 см$^{-1}$ может быть объяснен только координацией НДБМ диспрозием. Следовательно, молекула дибензоилметана в кето-форме координируется диспрозием через две карбонильные группы, при этом КЧ достигает 8.

Дальнейшее исследование возможности электрохимического получения β-дикетонатов диспрозия было осуществлено нами в работе [29]. Электролиз этанольного раствора ацетилацетона (НАА) на аноде из диспрозия приводил с практически количественным выходом по комплексу, которому на основании ИК и масс-спектров, данных ТГ, ДТА и элементного анализа был приписан состав Dy(AA)$_3$·EtOH·0,5 НАА(I).

В ИК спектре комплекса (I) наряду с абсорбционными полосами при 1600 и 1523 см$^{-1}$, обусловленными валентными колебаниями ν(CO) и ν(CC) квазиароматического металлоцикла, имелась интенсивная полоса поглощения при 1665 см$^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям ν(C=O) ацетилацетона в нейтральной форме. О наличии этанола в составе комплекса (I) свидетельствовали полосы поглощения ν(OH) при 3300 см$^{-1}$ и ν(CC) при 890 см$^{-1}$. По сравнению с аналогичными полосами в ИК спектре чистого этанола полоса ν(CC) сдвинута в более высокочастотную область почти на 20 см$^{-1}$, а полоса ν(OH) – наоборот, в низкочастотную область, причем сдвиг ее составил 40 см$^{-1}$. Такое изменение в спектре

согласуется с представлением об увеличении прочности связи CC и ослаблении связи OH в результате образования аддукта.

В масс-спектре комплекса (I) наряду с полосами, отвечающими ионам $[Dy(AA)_3]^+$ и $[Dy(AA)_2]^+$, присутствовали полосы ионов с отношением m/z 100 и 46, отвечающие соответственно ацетилацетону и этанолу.

Анализ кривых ТГ и ДТА комплекса (I) показал, что первый эндотермический эффект наблюдался при 83 °C. Ему соответствовал перегиб на кривой ТГ, отвечающий 8,4 % потери массы образца. При этом вещество не плавилось, а происходило лишь его вспучивание и разрыхление. Можно было предположить, что первой стадией термического разложения комплекса (I) является отщепление ацетилацетона, находящегося в его составе в нейтральной форме. Такому процессу должна соответствовать потеря 9 % массы, что близко к наблюдаемому значению.

Нами было проведено изотермическое прогревание комплекса (I) при 55 °C. При этом за 3 ч масса образца стабилизировалась, и ее потери достигли 8,9 %. По окончании прогревания с практически количественным выходом получено соединение $[Dy(AA)_3 \cdot (EtOH)]$ (II), строение которого установлено с помощью ИК и масс-спектров, а также элементного анализа.

В ИК спектре комплекса (II) отсутствовала полоса поглощения при 1665 $см^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями ν(C=O) нейтрального ацетилацетона. Полосы поглощения, относящиеся к ν(OH) и ν(CC) этанола, оставались.

Таким образом, первый эндотермический эффект на кривой ДТА комплекса (I) и соответствующий ему перегиб на кривой ТГ (8,4 %) относятся к отщеплению ацетилацетона и образованию аддукта трис-ацетилацетоната диспрозия с этанолом – комплекса (II).

Дальнейшее прогревание образца приводило к дополнительной потере массы. При этом на кривой ТГ наблюдался двойной перегиб, и ему соответствовал двойной эндотермический эффект при 111 и 123 °C. Хотя, как видно из данных ТГ и ДТА, процесс термолиза идет в две стадии, выделить какой-либо стабильный промежуточный продукт методом изотермического прогревания не удалось. Общая потеря массы на втором (двойном) этапе составила 9,2 %, что близко к расчетному значению, исходя из отщепления этанола (8,3 %).

В ИК спектре продукта изотермического прогревания отсутствовали полосы поглощения ν(OH) и ν(CC) этанола. В его масс-спектре отсутствовал пик ионов с m/z 46, относящийся к этанолу, а интенсивность пика ионов с m/z 100, соответствующих молекулам ацетилацетона, значительно ослаблялась. Совокупность этих данных свидетельствует о том, что на второй стадии термолиза происходит отщепление этанола. При этом с количественным выходом образуется комплекс $[Dy(AA)_3]$ (III). Элементный анализ подтвердил этот вывод.

Окончательное разложение комплекса происходило при температуре 240 °C, при которой наблюдался эндотермический эффект на кривой ДТА и соответствующий ему перегиб на кривой ТГ. Конечным продуктом термолиза комплекса (I) являлся Dy_2O_3, идентифицированный методом рентгенофазового анализа.

Подобным образом нами был проведен электрохимический синтез комплексных соединений теноилтрифторацетона (HTTA) и ацетилацетона (HAA) с Gd(III) [30]. По ходу электролиза наблюдалось падение плотности тока и, в случае

использования НАА, выпадение белого осадка, который выделялся описанным выше образом. Время электролиза составляло 3 ч в обоих случаях. При использовании НТТА выпадение осадка не наблюдалось. В этом случае целевой продукт выделяли следующим образом: маточный раствор испаряли и проводили экстракцию твердого остатка диэтиловым эфиром. Эфирную вытяжку упаривали до окончательного выделения основного вещества, которое затем помещали в вакуумный эксикатор над P_2O_5.

На основании данных ИК спектроскопии было установлено, что валентные колебания карбонильных групп НТТА 1660 и 1640 $см^{-1}$ сместились на 45–65 $см^{-1}$ в результате образования квазиароматического металлоцикла, и в ИК спектре комплексного соединения теноилтрифторацетоната гадолиния наблюдались абсорбционные полосы в интервале частот 1600–1500 $см^{-1}$ (1595, 1555, 1532, 1515, 1500 $см^{-1}$), относящиеся к валентным колебаниям связей групп CO и CC. В области частот 1200–1000 $см^{-1}$ наблюдались абсорбционные полосы, соответствующие валентным колебаниям связей групп CF: 1175, 1125, 1070, 1050, 1025 $см^{-1}$.

По смещению абсорбционных полос карбонильных групп НАА комплексного соединения ацетилацетоната гадолиния (III) был сделан вывод об образовании квазиароматического металлоцикла.

На основании данных элементного анализа было установлено, что в случае использования НТТА получено трис-комплексное соединение состава $Gd(TTA)\cdot n$НТТА, где n находится в пределах от одного до двух, а в случае применения НАА – $Gd(AA)_3\cdot 0{,}5$ НАА. Наличие же лиганда в нейтральной форме в составе комплексных соединений было показано с помощью термических методов исследования (термогравиметрии (ТГ) и изотермического прогревания).

Как видно из приведенного выше материала, получение трис-β-дикетонатов РЗЭ электрохимическим методом не вызывает принципиальных трудностей. Процесс электролиза одностадиен, исключает гидратацию, а значит, и гидролиз получаемых хелатокомплексов. Не возникает проблем образования тетракис-комплексов, а также «самогидролиза» [1], сопутствующих методу обменных реакций. Кроме того, на наш взгляд, электросинтез обладает еще одним весьма весомым преимуществом. С его помощью можно получать соединения лантаноидов нетрадиционной валентности.

Нами был проведен электрохимический синтез комплексного соединения Sm с НАА, где предполагалось, что самарий будет в 2-валентном состоянии [30]. В качестве анода был использован металлический Sm, катода – Ni. Фоновым электролитом служил 0,1 М раствор EtNBr в CH_3CN. Электролиз проводили при 19–20 °C при подаче напряжения 3 В от стабилизированного источника питания в бездиафрагменной ячейке объемом 70 мл, через которую постоянно барбатировался аргон. Электролиз сопровождался падением плотности тока, а его время составляло от 2 до 6 ч. В результате был выделен осадок белого цвета, который промывали этанолом, а затем сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 до постоянного веса.

Элементный анализ на Sm выделенного осадка показал, что в результате электролиза происходит образование соединения типа $Sm(AA)_2\cdot 0{,}75$НАА или $Sm(AA)_8\cdot 3$НАА. Можно предположить, что было получено соединение олигомерного типа. Sm^{3+} имеет ионный радиус, порядка 100 пм, радиус Sm^{2+} – 111 пм. Из литературных данных известно, что лантаноиды в двухвалентном состоянии имеют свойства, близкие к

щелочноземельным металлам, а радиус Sm^{2+} весьма близок к радиусу Ca^{2+} (106 пм) [9], поэтому следует ожидать, что их химические свойства будут аналогичными.

Предполагаемые данные о составе хелатокомплекса были подтверждены с помощью ИК спектрометрических исследований в области 4000–200 $см^{-1}$. По полученным данным можно констатировать, что произошло образование квазиароматического хелатоцикла, т. к. абсорбционные полосы карбонильных групп ацетилацетона сместились в результате комплексообразования на 80–100 $см^{-1}$ в низкочастотную (длинноволновую) область.

Нами было проведено сравнение двух ИК спектров в области 1000–200 $см^{-1}$: спектра полученного соединения и продукта его изотермического прогревания при 190 °С в течение 2 ч 30 мин. Изотермическое прогревание приводило к удалению трех молей ацетилацетона в нейтральной форме из состава комплекса, что далее вело к преобразованию олигомера $Sm_4(AA)_8 \cdot 3HAA$ в соединение трехвалентного самария состава $Sm_4O_3(AA)_6$. Данное предположение нашло свое подтверждение в результатах анализа масс-спектров исходного олигомера и продукта его изотермического прогревания при 190 °С. Так, в масс-спектре продукта прогревания исчезала серия сигналов с молекулярным весом иона 245–252, соответствующая молекулярному иону $[Sm(AA)]^+$, и появлялись сигналы с молекулярным весом иона: 254–255, что соответствовало молекулярному иону $[SmO(AA)]^+$. В обоих масс-спектрах оставались неизменными сигналы в области 444–450, соответствующие молекулярному иону $[Sm(AA)_3]^+$. Также в масс-спектре исходного соединения зафиксированы сигналы молекулярных ионов в областях 684–704, 1026–1056, 1369–1408, которые принадлежат $[Sm_2(AA)_4]^+$, $[Sm_3(AA)_6]^+$, $[Sm_4(AA)_8]^+$ соответственно, что подтверждало олигомерную структуру данного вещества.

Наличие примеси трехвалентного самария в составе целевого продукта потребовало дальнейших исследований условий электросинтеза с целью получения чистого хелатокомплекса Sm(II) [31].

Электролиз осуществляли в средах CH_3CN, C_2H_5OH (абс.) и CH_3OH 0,45–0,65 М концентрации ацетилацетона при 19–20 °С. Фоновыми электролитами служили $(C_2H_5)_4NBr$ для CH_3CN и LiCl для спиртов децимолярной концентрации. Полученный в результате электролиза хелатокомплекс имел следующий состав: $x Sm(AA)_2 \cdot y Sm(AA)_3 \cdot z HAA \cdot k C_2H_5OH$, причем коэффициенты x, y, z, k определялись количеством прошедшего через электрохимическую ячейку электричества.

Наличие $Sm(AA)_3$ было подтверждено на основе UV-VIS спектральных данных: спектр полученного продукта, растворенного в насыщенном аргоном ДМФА, в видимой области содержал сигнал в интервале 400–405 нм, который согласно литературным данным является характеристичным для Sm^{3+} [32].

Соотношение Sm(II) и Sm(III) зависит от количества прошедшего через ячейку электричества. Чистый хелатокомплекс Sm(II) с ацетилацетоном получается при прохождении 860 К электричества.

Электролиз ацетонитрильного дибензоилметанатного раствора в течение 6 ч сопровождался уменьшением плотности тока от 18 до 4 $мА/см^2$. В результате электролиза наблюдалось выпадение светло-желтого осадка [33]. Согласно данным элементного анализа, содержание самария в составе выделенного продукта составило 21,19 %, что соответствует хелатокомплексу состава $Sm(ДБМ)_2 \cdot 0{,}5 HДБМ$ (вычислено 21,21 %).

На основании данных ИК спектроскопии сделан вывод об образовании квазиароматического металлоцикла, о чем свидетельствует смещение абсорбционных полос поглощения карбонильных групп дибензоилметана на 40–80 $см^{-1}$ в низкочастотную область спектра.

Для подтверждения того, что самарий находится в двухвалентном состоянии, нами было проведено окисление продукта электрохимического синтеза кислотой-окислителем по схеме:

$$2SmL_2 \cdot nLH + 2HA \rightarrow 2SmL_2A \cdot nLH + H_2,$$

где SmL_2 – хелатокомплекс; HA – кислота-окислитель.

В качестве кислот-окислителей были взяты муравьиная, уксусная и трифторуксусная кислоты. Окисление проводилось следующим образом: к навеске продукта электрохимического синтеза добавляли ацетон, а затем кислоту-окислитель. Данную смесь интенсивно перемешивали, а затем ацетон испаряли. Состав полученных соединений контролировался на основании данных элементного анализа.

Полученные результаты свидетельствовали о переходе комплексного соединения в более устойчивое трехвалентное состояние вследствие окисления, что являлось дополнительным аргументом, подтверждающим состав продукта электрохимического синтеза Sm $(ДБМ)_2 \cdot 0{,}5НДБМ$.

Кроме хелатокомплексов Sm(II) с ацетилацетоном и дибензоилметаном, нами было получено соединение $Sm_4(БА)_8 \cdot 3НБА$, где НБА бензоилацетон [34]. Состав бензоилацетонатного хелатокомплекса установлен на основании данных элементного анализа, ИК, масс- и UV-VIS спектроскопии, данных ТГ и ДТА.

Таким образом, анализ литературных данных и проведенных исследований показывает, что для получения хелатокомплексов РЗЭ в промышленном и полупромышленном масштабах наиболее приемлемыми являются методы обмена лигандов и металлов и электрохимический. В качестве вспомогательного способа получения при достаточно высокой активности металла и кислотности лиганда может быть использовано прямое взаимодействие металла с лигандом. С целью исключения гидратации и последующего гидролиза целевого продукта реакцию обмена лигандов следует проводить в две стадии, что делает его менее оптимальным по сравнению с электрохимическим методом. Помимо одностадийности и отсутствия загрязняющих побочных продуктов, электролиз позволяет получать координационные соединения РЗЭ нетрадиционной валентности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Суглобов Д. Н., Сидоренко Г. В., Легин Е. К.* Летучие органические и комплексные соединения f-элементов. М., 1987.

2. *Соколов Д. Н.* Газовая хроматография летучих комплексов металлов. М., 1981.

3. *Пешкова В. М., Мельчакова Н. В.* β-Дикетонаты. М., 1986.

4. *Волков С. В.* // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. 35, № 6. С. 686–696.

5. *Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г.* // Оптика и спектроскопия молекулярных и надмолекулярных функциональных систем: Сб. науч. тр. по респ. прогр. фундаментальных исследований «Фотон-БГУ». Мн., 2000. С. 44–53.

6. Методические рекомендации по прогнозированию, поискам и перспективной оценке экзогенных месторождений иттрия и иттриевых лантаноидов. М., 1991. С. 7.

39. Зак. 2459.

7. *Мандл Р. М., Мандл Г. Г.* Успехи химии и технологии РЗЭ. М., 1970. С. 412–418.
8. *Hample C. A.* // Glass Ind. 1960. V. 41, № 2. P. 82.
9. *Эмсли Дж.* Элементы. М., 1993.
10. Применение РЗЭ иттриевой подгруппы, иттрия и самария в технике. Обзор литературы ГОСИНТИ, 1964.
11. Методические рекомендации по прогнозированию, поискам и перспективной оценке собственных месторождений скандия. М., 1991. С. 3.
12. Методические рекомендации по перспективной оценке различных типов скандийсодержащего сырья. М., 1991.
13. *Лиопо В. А., Богдасаров А. А.* // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тр. 2-й науч.-техн. конф. Гродно, 1997. Ч. 1. С. 91–98.
14. *Зык В. В., Воробьев Н. И.* // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. 3-й науч.-техн. конф. Гродно, 1998. С. 247–248.
15. *Можейко Ф. Ф.* // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. 3-й науч.-техн. конф. Гродно, 1998. С. 114–115.
16. *Гарновский А. Д., Харисов Б. И., Гохон-Зоррила Г., Гарновский Д. А.* // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 3. С. 215–236.
17. *Гарновский А. Д., Рябухин Ю. И., Кужаров А. С.* // Координ. Химия. 1984. Т. 10, № 8. С. 1011–1032.
18. *Костюк Н. Н., Дик Т. А.* // Материалы и технологии-2000: Тез. докл. 4-й Респ. науч.-техн. конф. Гомель, 2000. С. 56.
19. *Хоменко В. С., Лозинский М. О., Фиалков Ю. А., Расширина Т. А.* // Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М., 1985. С. 75–85.
20. *Костюк Н. Н., Цвирко М. П., Дик Т. А., Венчиков В. Я.* // Лазерная физика и спектроскопия: Тр. III конф. по лазерной физике и спектроскопии. Мн., 1997. Т. II. С. 153–155.
21. *Краденов К. В., Колесов Б. А.* Анализ нормальных колебаний β-дикетонатов меди (II). Новосибирск, 1986. 40 с. (Деп. ВИНИТИ 01. 12. 86, № 8696-в86).
22. Химическая энциклопедия. М., 1995. Т. 4. С. 433.
23. *Дзюбенко Н. Г., Мартыненко Л. И.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, № 7. С. 1699–1705.
24. *Matassa L., Kumar N., Tuck Dennis G.* // Inorg. chim. acta. 1985. V. 109, № 1. P. 19–21.
25. *Костюк Н. Н., Колевич Т. А., Широкий В. Л., Умрейко Д. С.* // Координ. химия. 1989. Т. 15, № 12. С. 1704–1707.
26. *Колевич Т. А., Костюк Н. Н., Широкий В. Л., Умрейко Д. С.* А. с. № 1570351. Приор. изобр. от 12. 06. 1988.
27. *Алиханян А. С. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292, № 2. С. 376–379.
28. *Костюк Н. Н.* // Координ. химия. 1991. Т. 17, № 11. С. 1573–1575.
29. *Костюк Н. Н., Широкий В. Л., Винокуров И. И., Майер Н. А.* // Журн. общей химии. 1994. Т. 64, № 9. С. 1432–1434.
30. *Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г., Широкий В. Л.* // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Матер. 3-й научн.-техн. конф. Гродно, 1999. Ч. II (VI). С. 143–146.
31. *Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г., Широкий В. Л.* // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы конф. Мн., 2000. С. 274–275.
32. *Рябчиков Д. И., Рябухин В. А.* Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., 1966.
33. *Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г.* // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Материалы междунар. науч.-техн. конф. Мн., 1999. С. 283–285.
34. *Костюк Н. Н., Дик Т. А., Требников А. Г.* // Материалы и технологии-2000: Тез. докл. 4-й Респ. науч.-техн. конф. Гомель, 2000. С. 163–164.

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ І ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ АРГАНІЧНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 547.512

Т. А. ШЕВЧУК, О. Л. ЭПШТЕЙН, О. Г. КУЛИНКОВИЧ

ОКСИЦИКЛОПРОПАНЫ В СИНТЕЗЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Циклопропановые соединения находят широкое применение в органическом синтезе, благодаря их способности вступать в разнообразные реакции с сохранением или раскрытием трехуглеродного цикла [1–3]. Производные циклопропана, содержащие в качестве заместителя гидроксильные или алкоксильные группы, проявляют большую химическую активность, чем соответствующие алкилзамещенные соединения [4–7]. Присутствие гидроксильного или алкоксильного заместителя вызывает изменение геометрических и энергетических характеристик трехуглеродного цикла [8–10] и в значительной степени определяет реакционную способность оксизамещенных циклопропанов. Наличие р-электронодонорного атома кислорода в оксизамещенных циклопропанах приводит к удлинению соседних углерод-углеродных связей трехчленного цикла [11], что существенно облегчает протекание реакций расширения и раскрытия циклопропанового кольца [5, 12]. Так, замещенные оксициклопропаны способны в мягких условиях и с высокой регио- и стереоселективностью превращаться в циклические либо ациклические кетоны и альдегиды [5, 13], что часто позволяет рассматривать оксициклопропаны в качестве скрытых карбонильных соединений [7]. Под действием солей некоторых металлов оксизамещенные циклопропаны образуют карбонильные и карбоксильные производные, содержащие атом металла в β-положении [14]. Полученные таким образом соединения способны взаимодействовать с электрофильными реагентами как синтетические эквиваленты гомоенолят-анионов соответствующих кетонов и сложных эфиров [15]. Кроме того, реакции в боковой цепи замещенных оксициклопропанов могут приводить к образованию других важных в синтетическом плане продуктов с сохраненным трехуглеродным циклом [16]. Повышенная реакционная способность оксициклопропановых производных и замечательным образом сочетающаяся с ней относительная стабильность данного класса веществ [17] делают замещенные оксициклопропаны удобными объектами для использования в синтезе более сложных молекул.

Традиционные методы синтеза оксициклопропанов основываются, как правило, на реакциях карбеновых и карбеноидных реагентов с эфирами енолов или ацеталями кетенов, реакциях 1,3-элиминирования, а также термическом разложении оксизамещенных пиразолинов [17, 18]. В конце 80-х гг. на кафедре органической

химии Белгосуниверситета был открыт новый эффективный способ получения гидроксициклопропанов из сложных эфиров карбоновых кислот. Этот метод основан на реакции сложных эфиров с этилмагнийбромидом в присутствии изопропоксида титана (IV) [19, 20]. Ключевой стадией данной реакции является диспропорционирование промежуточно образующегося диэтилтитанового производного **А** в титанациклопропановый интермедиат **Б**, выступающий в роли эквивалента вицинального этиленового дикарбаниона [21], который также можно представить в виде резонансной структуры титан-этиленового комплекса. При взаимодействии его с молекулой сложного эфира происходит «двойное» алкилирование последней с образованием трехчленного углеродного цикла (схема 1) [21, 22]. Выходы 1-замещенных циклопропанолов **1** в данной реакции, как правило, высоки [19, 21].

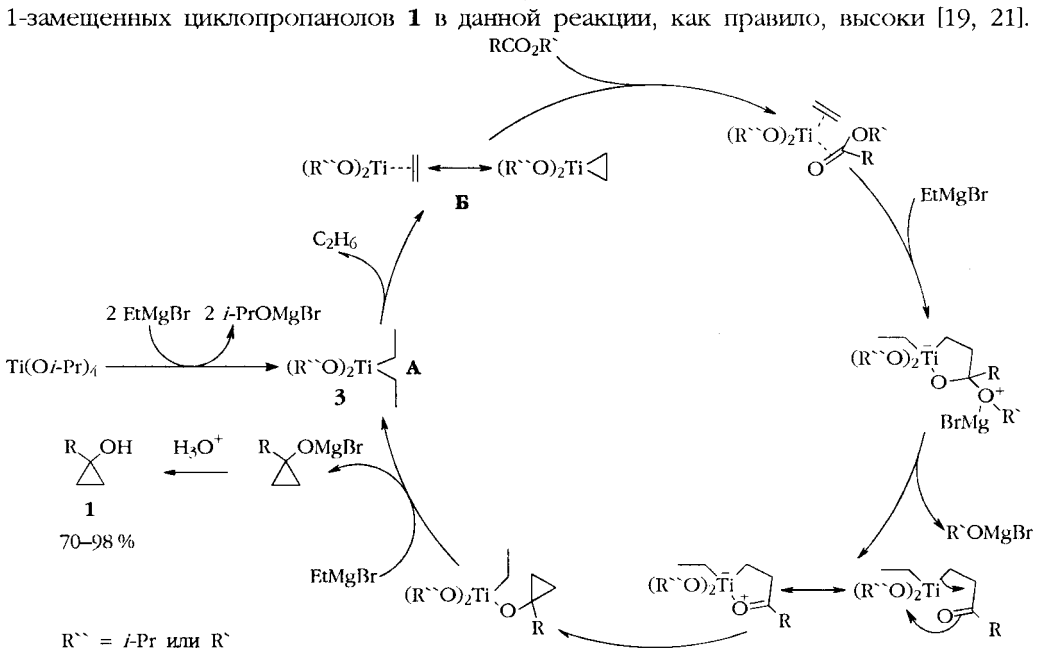


Схема 1

В присутствии стирола происходит вытеснение молекулы этилена в титан-олефиновом комплексе **Б** и образование соответствующего фенилтитанациклопропанового производного **В**. Дальнейшее взаимодействие реагента **В** с этилацетатом дает 1-метил-2-фенилциклопропанол **2** (схема 2) [23].

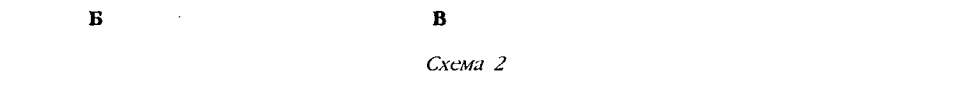


Схема 2

Позднее было установлено, что подобный олефиновый обмен у атома титана происходит более эффективно в замещенных титанациклопропанах. Для генерирования последних успешно использовались различные магнийорганические соединения с линейными и разветвленными алкильными радикалами [24]. В последние годы опубликован ряд работ, сообщающих о возможности вовлечения в подобный лигандный обмен других олефинов и ацетиленов [25]. Использование в аналогичном процессе ацилированных ω-непредельных спиртов позволяет успешно получать различные циклические и бициклические продукты [21, 25]. В частности, в лигандный обмен легко вступают аллиловые эфиры, аллилгалогениды [26], гомоаллиловые спирты [27] и винилсиланы [28].

Во второй половине 80-х годов французскими исследователями разработан метод синтеза оптически активных 2-алкил-1-оксициклопропанов, который основан на сужении цикла хиральных циклобутановых производных. Предшественниками последних служат легкодоступные оптически активные 2-алкилсукцинаты [29–31].

В настоящей статье обсуждаются разработанные в Белгосуниверситете новые подходы к синтезу некоторых природных и родственных им соединений на основе функционально замещенных оксициклопропанов с использованием реакций с сохранением, расширением и раскрытием трехуглеродного цикла.

1. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКСИЦИКЛОПРОПАНОВ С СОХРАНЕНИЕМ И РАСШИРЕНИЕМ ТРЕХУГЛЕРОДНОГО ЦИКЛА

Одной из немногочисленных реакций производных 1-замещенных циклопропанолов, протекающих с сохранением трехуглеродного цикла, является их превращение в алкилиденциклопропаны [16]. С использованием алкилиденциклопропановых производных в качестве ключевых соединений разработан новый подход к синтезу рацемической формы гипоглицина А и осуществлен полный асимметрический синтез «лактонов виски» (*Quercus lactones*) а и б.

1.1. СИНТЕЗ ГИПОГЛИЦИНА А

Гипоглицин А (**3**) является растительным токсином, впервые выделенным из незрелых плодов аки (*Blighia sapida*), употребление которых в пищу вызывает ямайскую рвотную болезнь. При этом наблюдается высокая степень гипогликемии и истощения запасов гликогена печени животных. Это соединение имеет структуру α-амино-β-(метиленциклопропил)пропионовой кислоты и существует в природе в виде смеси диастереомеров с конфигурацией асимметрических центров (2*S*, 4*S*) и (2*S*, 4*R*) с 17 % избытком последнего.

В качестве ключевого промежуточного соединения в новом синтезе гипоглицина А [32] использован циклопропанол **4**, образующийся при гидроксициклопропанировании диэтилацеталя винилуксусного альдегида **5** этилацетатом в присутствии $Ti(O\textit{i}\text{-Pr})_4$ и изопропилмагнийбромида. Выход 1-метил-2-(2,2-диэтоксиэтил)-циклопропанола (**4**) составляет 54 % в расчете на ацеталь **5** (схема 3).

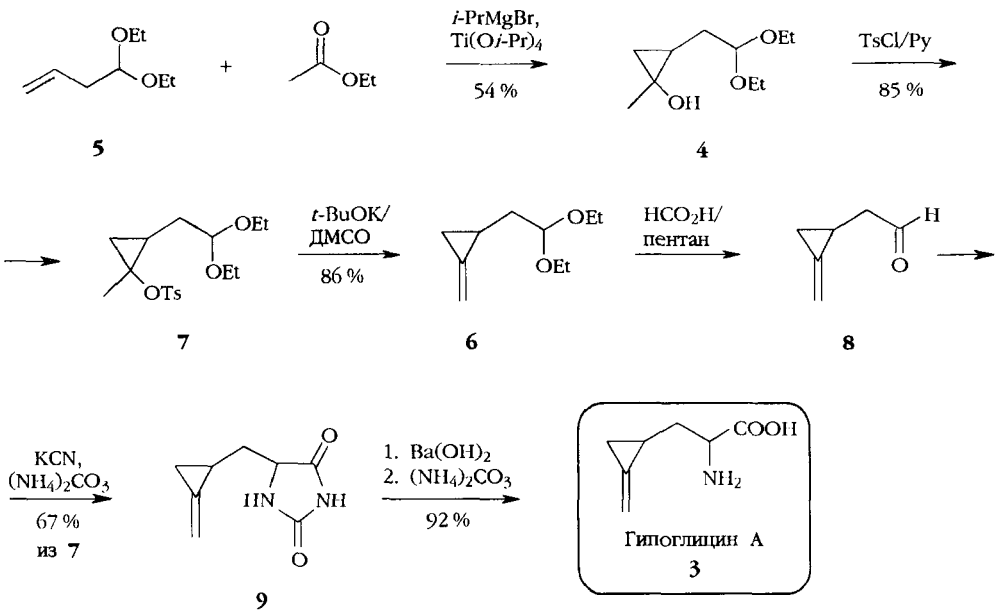


Схема 3

Превращение циклопропанола **4** в метиленциклопропан **6** происходит в результате отщепления *п*-толуолсульфокислоты в соответствующем тозилате **7** под действием *трет*-бутилата калия в ДМСО. Трансформация ацетальной группировки в α-аминокислотный фрагмент осуществляется в три стадии через соответствующий альдегид **8** и гидантоин **9**. Гидролиз последнего раствором гидроксида бария дает гипоглицин А (**3**) с выходом 92 % и общим выходом 28 % на шесть стадий.

1.2. АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ «ЛАКТОНОВ ВИСКИ» А И Б*

4-Бутил-3-метилбутанолиды **10а, б** (схема 8) или «лактоны виски» были обнаружены в спиртных напитках, выдерживаемых в дубовой таре для созревания. Соединения структуры **10**, выделенные из древесины дуба, существуют в виде смеси (3*S*, 4*R*)- и (3*S*, 4*S*)-изомеров в соотношении 6,5:93,5 соответственно.

Реакции оксициклопропановых соединений с расширением и сохранением трехуглеродного цикла были успешно использованы в синтезе обоих изомерных «лактонов виски» **10а, б** [33–35]. Так, образование пятичленного лактонного цикла соединений **10** происходит в результате двухстадийного расширения цикла хиральных оксаспиропентанов **11**, предшественником которых служит оптически активный алкилиденциклопропан **12**. В свою очередь, получение соединения **12** основано на протекающем с сохранением цикла региоселективном восстановлении 1-(1-алкенил-2-метил)циклопропилового эфира **13** в присутствии комплекса Pd (0).

* Работа выполнена в рамках программы международного сотрудничества INTAS в лаборатории карбоциклов Института молекулярной химии Орсэ (Франция) под руководством профессора Ж. Салана (Dr. J. Salaün, Directeur de Recherche au CNRS) Т. А. Шевчуком.

1-Мезилокси-2-метил-1-(1-пентенил)циклопропан (**13**) получен по известной схеме из диметил-(*S*)-2-метилсукцината (*S*)-**14**. Превращение соединения (*S*)-**14** в смесь диастереомерных эфиров (1*R*, 2*S*)-**15** и (1*S*, 2*S*)-**15** осуществляется в три препаративные стадии через 3-метил-1,2-дисилоксициклобутен (*S*)-**16**. Защита гидроксильной группы соединений **15** и последующее восстановление тетрагидропиранилового эфира **17** с высоким выходом приводит к оптически активному карбинолу **18**. В результате окисления **18** и олефинирования по Виттигу соответствующего промежуточного альдегида достигается удлинение боковой цепи и образование ненасыщенного тетрагидропиранилоксициклопропана **19**. Последующее снятие тетрагидропиранильной защиты и мезилирование диастереомерных циклопропанолов **20** дает смесь соответствующих сульфонатов **13** (схема 4).

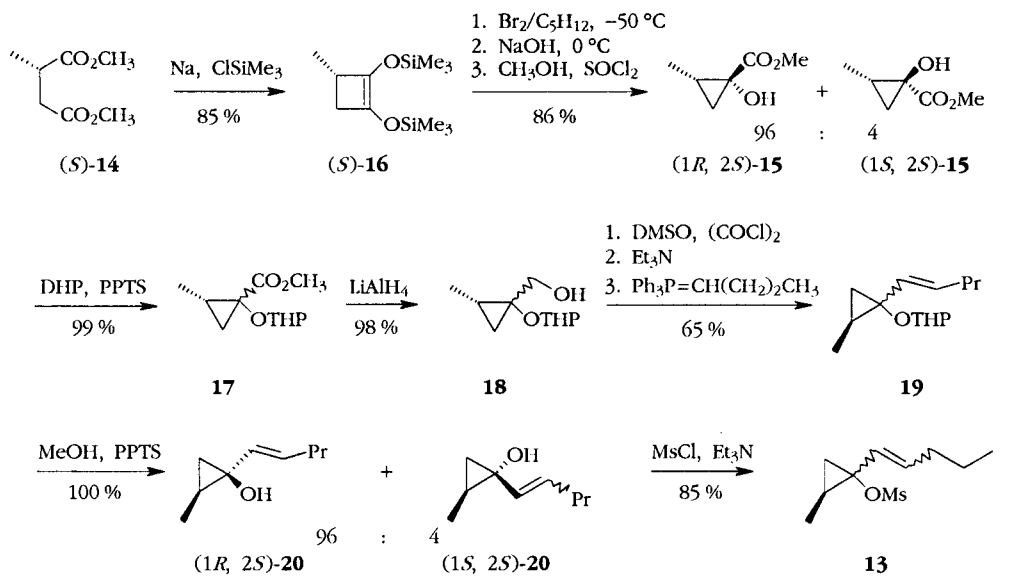


Схема 4

Реакция мезилата **13** с формиатом натрия в присутствии [15]-краун-5 и триарилфосфинового комплекса Pd (0), генерируемого *in situ* из дибензилиденацетоната палладия ($Pd(dba)_2$) и триарилфосфина, дает смесь региоизомерных алкенов (*S*)-**12** и **21** (схема 5). Среди ряда фосфиновых комплексов палладия, опробованных в качестве катализаторов восстановления, наибольшая степень региоселективности ((*S*)-**12**:**21** = 81:19) при общем выходе 84 % наблюдается в случае использования комплекса Pd (0) с трис-(*o*-толил)-фосфином (схема 5).

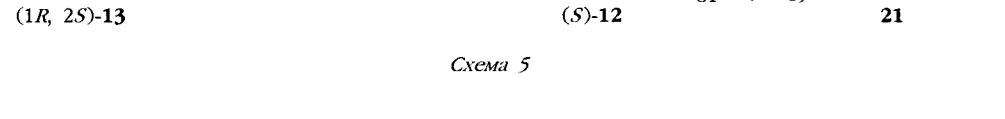
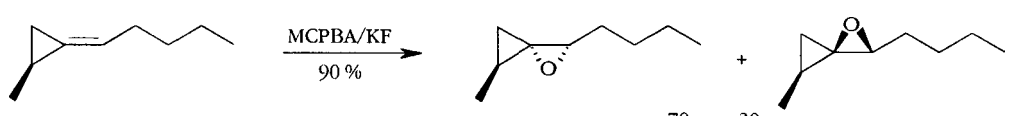


Схема 5

Эпоксидирование соединения (*S*)-**12** приводит к образованию диастереомерных оксаспиро[2,2]пентанов (2*R*, 3*S*, 4*S*)-**11** и (2*S*, 3*R*, 4*S*)-**11** в соотношении 70:30 (схема 6).



(*S*)-**12** (2*R*, 3*S*, 4*S*)-**11** (2*S*, 3*R*, 4*S*)-**11**

Схема 6

В присутствии каталитического количества LiI (1 %) соединения **11** претерпевают количественное $C_3 \rightarrow C_4$ расширение цикла, превращаясь в диастереомерные 2-бутил-3-метилциклобутаноны (2*R*, 3*S*)-**22** и (2*S*, 3*S*)-**22** и 2-бутил-4-метилциклобутанон (**23**) (схема 7). Соотношение образующихся циклобутанонов **22**

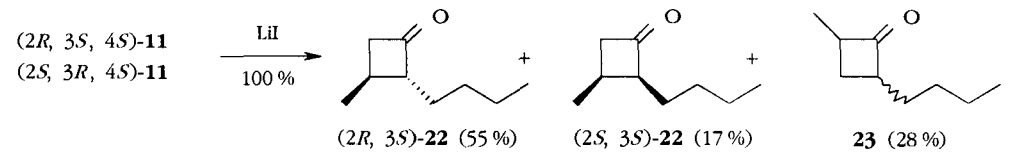


Схема 7

(76:24) близко к соотношению исходных оксаспиропентанов **11** (70:30), что объясняется, по-видимому, высокой стереоселективностью процесса расширения цикла.

Образование (3*S*, 4*R*)-4-бутил-3-метилбутанолида (**10а**) («лактона виски» а) и (3*S*, 4*S*)-4-бутил-3-метилбутанолида (**10б**) («лактона виски» б) происходит с высоким выходом при окислении по Байеру – Вилигеру дизамещенных циклобутанонов (2*R*, 3*S*)-**22** и (2*S*, 3*S*)-**22** соответственно (схема 8). Оптическая чистота полученных продуктов составляет 92 % для соединения **10а** и 89 % для **10б**.

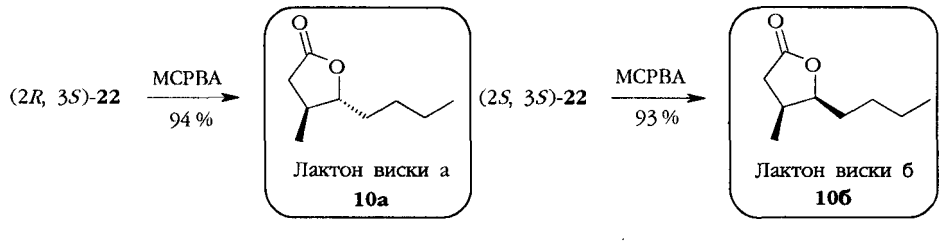
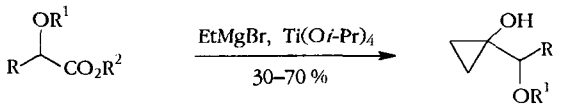


Схема 8

1.3. УДОБНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОБУТАНОНОВ ИЗ ЭФИРОВ 2-АЛКОКСИАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ

Известно, что многие 1-винил- и 1-этинилциклопропанолы, оксаспиропентаны, а также 1-(1-арилтио)-, 1-(1-арилселено)- и 1-(1-алокси)циклопропилкарбинолы легко претерпевают катионоидную циклопропилкарбинил-циклобутильную перегруппировку, давая производные циклобутанона [13]. Однако низкая доступность

исходных циклопропановых производных часто значительно увеличивает число стадий синтетической схемы, тем самым снижая общий выход целевого продукта. Новый удобный метод синтеза 2-замещенных циклобутанонов основывается на кислотно-катализируемой реакции расширения цикла 1-оксиалкилзамещенных циклопропанолов **24**, которые с хорошим выходом образуются в реакции циклопропанирования эфиров 2-алкокси- и 2-феноксиалкановых кислот **25** (схема 9) [36–38].

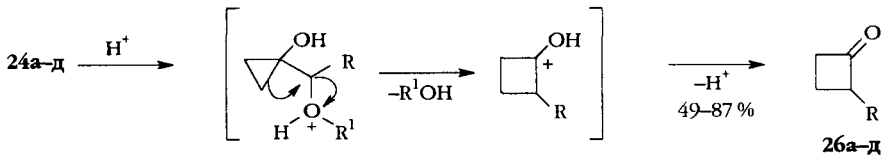


25а–ж **24а–ж**

R = Ph, R^1 = Me, R^2 = *i*-Pr (**а**); R = Et, R^1 = R^2 = *i*-Pr (**б**); R = Pr, R^1 = R^2 = *i*-Pr (**в**); R = $C_{12}H_{25}$, R^1 = R^2 = *i*-Pr (**г**); R = = $C_{14}H_{29}$, R^1 = R^2 = *i*-Pr (**д**); R = H, R^1 = Ph, R^2 = Me (**е**); R = H, R^1 = R^2 = *i*-Pr (**ж**)

Схема 9

При кипячении алкоксиалкилциклопропанолов **24а–д** в присутствии каталитического количества серной кислоты во влажном диэтиловом эфире с хорошими выходами образуются 2-замещенные циклобутаноны **26а–д** (схема 10).



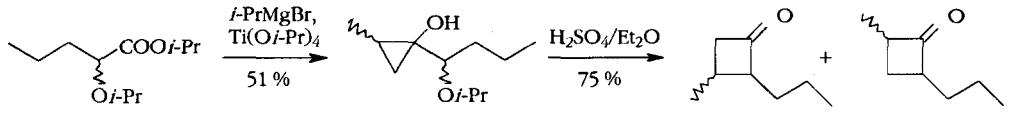
26а–д

R = Ph, R^1 = Me (**а**); R = Et, R^1 = *i*-Pr (**б**); R = Pr, R^1 = *i*-Pr (**в**); R = $C_{12}H_{25}$, R^1 = *i*-Pr (**г**); R = $C_{14}H_{29}$, R^1 = *i*-Pr (**д**)

Схема 10

Образование незамещенного циклобутанона из циклопропанолов **24е, ж**, в которых алкоксильная и феноксильная группы связаны с первичным атомом углерода, в аналогичных условиях не наблюдается. По-видимому, это обусловлено трудностью формирования первичного циклопропилметильного карбокатиона в соединениях такого типа.

Аналогичная перегруппировка 1,2-дизамещенного циклопропанола **27**, полученного из алкоксиэфира **28**, дает смесь региоизомерных циклобутанонов **29** и **30** в соотношении 1,9:1 (схема 11).



28 **27** *цис-* и *транс-***29** **30**

Схема 11

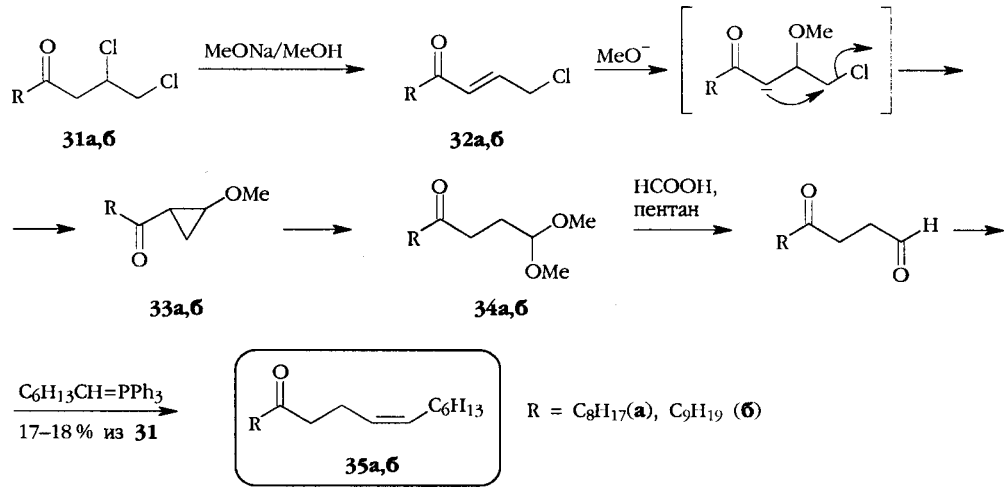
Таким образом, двухстадийная схема, позволяющая синтезировать 2-замещенные циклобутаноны **26а–д** из эфиров α-алкоксиалкановых кислот с хорошим выходом, является достаточно удобным методом их получения. Следует отметить, что 2-додецилциклобутанон (**26г**) и 2-тетрадецилциклобутанон (**26д**) образуются из жирных кислот при радиоактивном облучении некоторых пищевых продуктов и используются в качестве маркеров для определения дозы поглощенного излучения при анализе продуктов питания.

2. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКСИЦИКЛОПРОПАНОВ С РАСКРЫТИЕМ ТРЕХУГЛЕРОДНОГО ЦИКЛА

Как упоминалось выше, наличие электронодонорного заместителя в высокой степени облегчает раскрытие трехчленного цикла оксициклопропанов. При действии некоторых основных или электрофильных реагентов происходит региоселективный разрыв одной из углерод-углеродных связей циклопропанового кольца с образованием ациклических карбонильных соединений с линейным или разветвленным углеродным скелетом [7].

2.1. ПРОСТОЙ СИНТЕЗ (Z)-12-НОНАДЕЦЕН-9-ОНА И (Z)-13-ЭЙКОЗЕН-10-ОНА – КОМПОНЕНТОВ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА ПЕРСИКОВОЙ ПЛОДОЖОРКИ *CARPOSINA NIPONENSIS WALSINGHAM* – И СИНТЕЗ 3-МЕТИЛ-2-ПЕНТИЛ-2-ЦИКЛОПЕНТЕН-1-ОНА (ДИГИДРОЖАСМОНА)

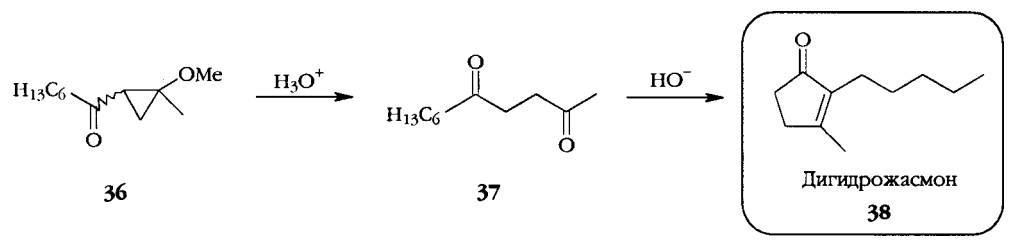
Разработанный на кафедре органической химии Белгосуниверситета метод синтеза 4-оксоалканалей заключается в превращении легкодоступных 1-хлор-2-метоксиалкан-4-онов действием оснований в алкил(*транс*-2-метоксициклопропил)-кетоны с последующим гидролитическим раскрытием циклопропанового кольца в присутствии кислотных катализаторов. В процессе дальнейших исследований найдено, что синтез 1,1-диметоксиалкан-4-онов – непосредственных предшественников 4-оксоалканалей – может быть осуществлен в одну препаративную стадию из 1,2-дихлор-4-оксоалканов без выделения и очистки промежуточных продуктов. Так, при обработке алкил-β,γ-дихлорпропилкетонов **31а,б** метилатом натрия в метаноле на первой стадии происходит их дегидрохлорирование с последующим михаэлевским присоединением метоксильного аниона к α,β-непредельным хлоркетонам **32а,б**. Последнее сопровождается внутримолекулярным 1,3-элиминированием с замыканием трехуглеродного цикла и приводит к метоксициклопропилкетонам **33а,б**. В условиях проведения реакции эти соединения претерпевают раскрытие цикла с образованием диметилацеталей γ-оксоалканалей **34а,б**. Соответствующие альдегиды способны легко вступать в реакцию олефинирования по Виттигу с образованием *цис*-γ,δ-ненасыщенных кетонов. Данная последовательность превращений успешно использована в простом синтезе (*Z*)-12-нонадецен-9-она (**35а**) и (*Z*)-13-эйкозен-10-она (**35б**) – компонентов полового феромона персиковой плодожорки *Carposina niponensis Walsingham* (схема 12) [39].



31а,б 32а,б 33а,б 34а,б 35а,б

Схема 12

Полученный аналогичным путем замещенный циклопропилкетон **36**, в отличие от своих аналогов **33а,б**, не содержащих метильного заместителя в циклопропановом кольце, сравнительно устойчив в щелочной среде. В то же время обработка **36** водной соляной кислотой приводит к гладкому образованию 1,4-дикетона **37** – непосредственного предшественника дигидрожасмона (**38**) (схема 13) [40].



36 37 38

Схема 13

2.2. СИНТЕЗ АЦЕТАТА (±)-2,6-ДИМЕТИЛ-1,5-ГЕПТАДИЕН-3-ОЛА — РАЦЕМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА *PSEUDOCOCCUS COMSTOCKI*

Ацетат (±)-2,6-диметилгепта-1,5-диен-3-ола (**39**) обладает высоким аттрактивным действием по отношению к самцам червеца Комстока (*Pseudococcus Comstocki*) и по своей привлекающей способности близок к природному феромону – ацетату (+)-2,6-диметилгепта-1,5-диен-3-ола.

Катализируемая кислотами перегруппировка циклопропилметильных катионов в гомоаллильные катионы в случае донорно-акцепторных оксициклопропанов приводит к образованию β,γ-непредельных карбонильных соединений или их производных [41]. Так, эффективный синтез ацетата (±)-2,6-диметилгепта-1,5-диен-3-ола (**39**) основан на изомеризации *транс*-2-(1-окси-1-метилэтил)-1-метоксициклопропана (**40**) в β,γ-непредельный альдегид **41**. Превращение данного соединения в

целевой ацетат **39** осуществляется стандартными методами в две стадии с суммарным выходом 30 % (схема 14) [42].

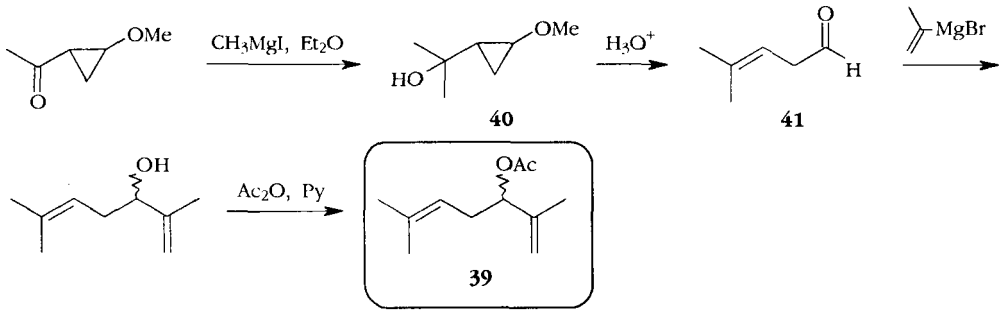


Схема 14

2.3. СИНТЕЗ (±)-3,11-ДИМЕТИЛНОНАКОЗАН-2-ОНА – ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА РЫЖЕГО ТАРАКАНА BLATELLA GERMANICA

α-Метилирование карбонильных соединений в результате расщепления трехуглеродного цикла промежуточных оксициклопропановых производных под действием основных реагентов часто оказывается более эффективным, чем применение классических методов введения метильной группы в α-положение альдегидов и кетонов [7]. Действительно, алкилирование енолят-анионов и их эквивалентов [43, 44] или α-галогенкарбонильных соединений [45] часто связано с проблемой образования побочных продуктов в результате двойного алкилирования, недостаточной регио- и стереоселективности процесса. Использование метода алкилирования карбонильных соединений через промежуточные замещенные оксициклопропаны позволяет полностью исключить процесс двойного алкилирования, а также дает возможность регио- и стереоселективно создавать в α-положении альдегида или кетона асимметрический центр.

Новый удобный синтез (±)-3,11-диметилнонакозан-2-она (**42**) – компонента полового феромона рыжего таракана *Blattella germanica* основан на региоселективном раскрытии кольца 1,2-дизамещенных циклопропанолов **43** и **44** под действием оснований в соответствующие α-метилкетоны (схема 15) [46, 47].

1,2-Дизамещенный циклопропанол **43** гладко образуется при гидроксициклопропанировании 10-ундеценола этилоктадеканоатом под действием циклогексилмагнийбромида и $Ti(O\textit{i}\text{-}Pr)_4$. Обработка соединения **43** гидроксидом калия и гидразингидратом в триэтиленгликоле с высоким суммарным выходом приводит к 10-метилоктакозан-1-олу (**45**). Раскрытие трехчленного цикла в данных условиях сопровождается восстановлением по Кижнеру – Вольфу промежуточного α-метил-ω-гидроксикетона **46**. Образующийся первичный спирт **45** использован для получения 10-метилоктакоз-1-ена (**47**) через соответствующий иодид **48**. Последующее гидроксициклопропанирование алкена **47** этилацетатом с хорошим выходом дает 1,2-дизамещенный циклопропанол **44** – непосредственный предшественник целевого разветвленного кетона **42** (схема 15).

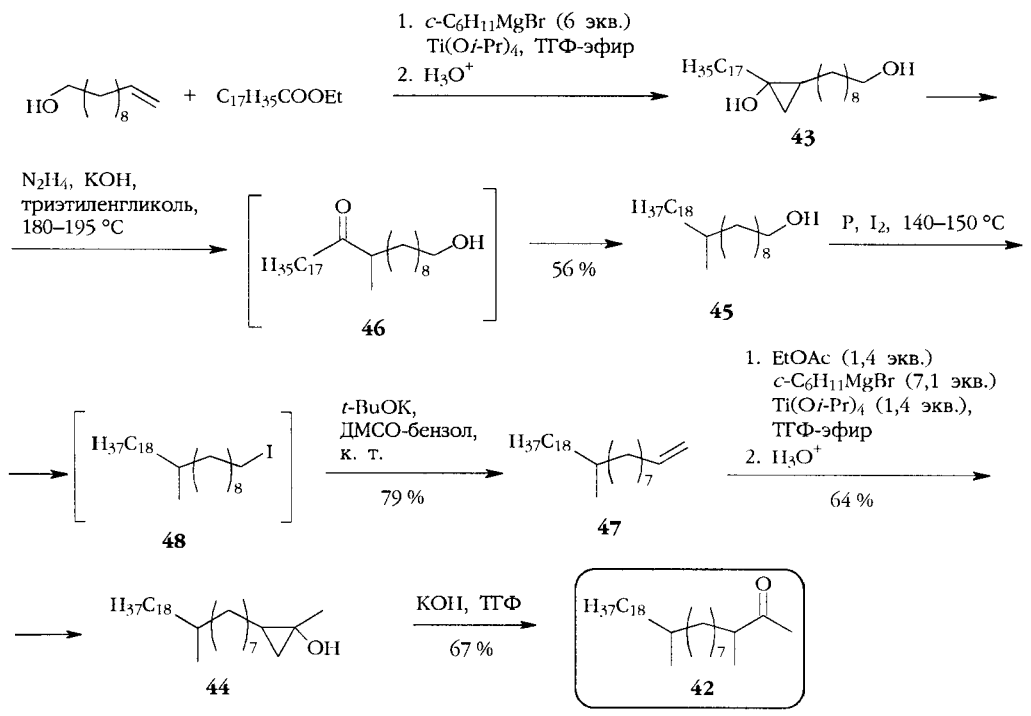


Схема 15

2.4. КОРОТКИЙ СИНТЕЗ (±)-СТИГМОЛОНА (8-ГИДРОКСИ-2,5,8-ТРИМЕТИЛНОНАН-4-ОНА) — ФЕРОМОНА МИКСОБАКТЕРИИ *STIGMATELLA AURANTIACA*

8-Гидрокси-2,5,8-триметилнонан-4-он (**49**) («стигмолон») является агрегационным феромоном миксобактерии *Stigmatella aurantiaca*, выделяемым в условиях недостатка питательных веществ. Действие этого феромона вызывает агрегацию миксобактерий и образование миксоспор и макроскопических окрашенных плодовых тел. Двухстадийный синтез (±)-стигмолона из этилизовалерата основывается на региоселективном раскрытии ключевого 1,2-дизамещенного циклопропанола **50** в соответствующий α-метилкетон под действием основания (схема 16) [48]. В свою очередь 2-(3-гидрокси-3-метилбутил)-1-изобутилциклопропанол (**50**) с высоким выходом образуется в реакции гидроксициклопропанирования бисгомоаллилового спирта **51** этилизовалератом под действием этилмагнийбромида и Ti(O*i*-Pr)$_4$. При этом отмечено, что использование в данном процессе циклогексил-, бутил- и изопропилмагнийбромидов приводит к более низким выходам циклопропанола **50** по сравнению с этилмагнийбромидом.

Раскрытие кольца циклопропанола **50** действием гидроксида калия в тетрагидрофуране с высоким выходом приводит к образованию эквимолярной смеси (±)-стигмолона **49** и изомерного кетона **52**. С другой стороны, при использовании в качестве растворителя метанола процесс протекает с высокой степенью

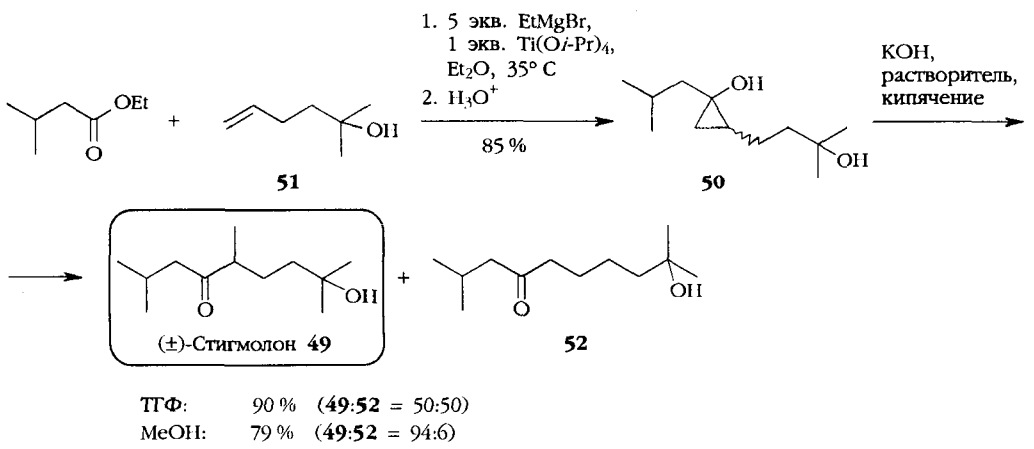


Схема 16

региоселективности с образованием соединения **49** в качестве основного продукта с суммарным выходом 67 %.

2.5. СИНТЕЗ ВИТАСОМНИНА

Реакция оксициклопропанов с галогенами и другими галогенирующими реагентами проходит в мягких условиях и с высокой степенью региоселективности [4]. Выходы образующихся при этом β-галогенкарбонильных соединений, как правило, высоки. В свою очередь, β-галогенкетоны и альдегиды могут быть легко превращены в другие классы органических соединений, что делает такую последовательность реакций весьма привлекательной для использования в многостадийных синтетических схемах.

3-Фенил-5,6-дигидро-4Н-пирроло[1,2-b]пиразол (**53**) (витасомнин) был выделен из корней индийского растения *Withania somnifera Dun.* Это растение используется в нетрадиционной медицине при лечении мигрени, дизентерии и некоторых других заболеваний.

Ключевым промежуточным соединением синтеза витасомнина из этил-4-хлорбутирата является 5,6-дигидро-4Н-пирроло[1,2-b]пиразол (**54**) [49]. Получение последнего основано на превращениях 1-(3-хлорпропил)циклопропанола (**55**) – продукта циклопропанирования этилового эфира γ-хлормасляной кислоты. Под действием брома в мягких условиях циклопропанол **55** претерпевает раскрытие трехуглеродного цикла с образованием β-бромкетона **56**, дегидробромирование которого приводит к винилкетону **57**. Построение бициклической структуры ключевого соединения **54** на основе винилкетона **57** осуществляется через замещенный пиразол **58** (схема 17).

Катализируемое фосфиновым комплексом никеля взаимодействие продукта бромирования пирроло[1,2-b]пиразола **54** 3-бром-5,6-дигидро-4Н-пирроло[1,2-b]пиразола (**59**) с двойным избытком фенилмагнийбромида приводит к целевому продукту – витасомнину **53** с выходом 40 %. Умеренный выход в данном случае связан с

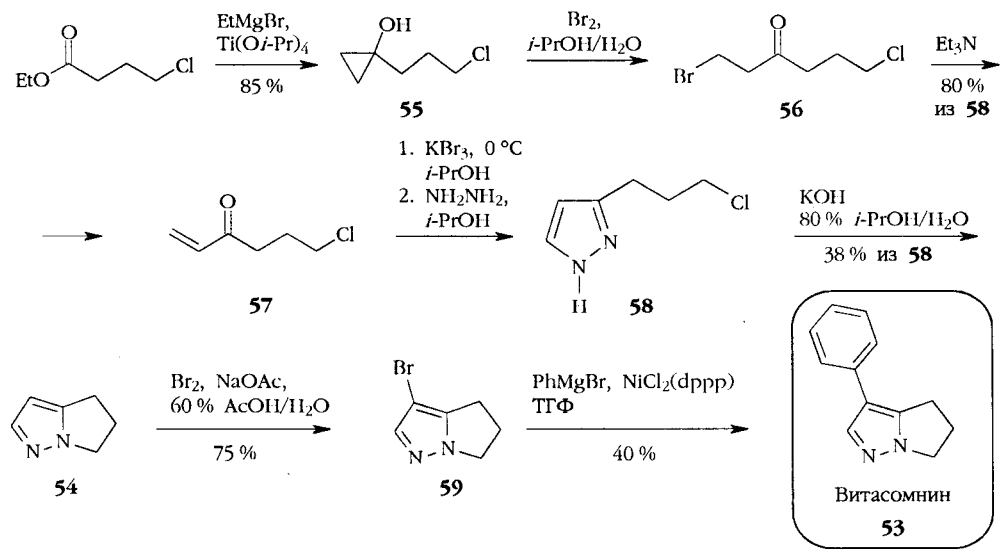


Схема 17

образованием в качестве побочного продукта пиразола **54** в результате реакции металл-галогенового обмена между бромидом **59** и реагентом Гриньяра.

2.6. СИНТЕЗ МЕТИЛЕНОМИЦИНА Б

Метиленомицин Б (**60**) представляет собой соединение, производимое стрептомицетовым штаммом бактерий # 2416 (*Streptomyces violaceoruber*) и обладающее выраженной антибактериальной активностью. Схема синтеза метиленомицина Б из 2-(2-гидроксипропил)-1-этилциклопропан-1-ола (**61**) включает разветвленный 1,4-дикетон **62** в качестве ключевого интермедиата [50, 51]. 1,2-Дизамещенный циклопропанол **61** с высоким выходом образуется в реакции этилпропионата с титановым алкоголятом пент-4-ен-2-ола **63** и изопропилмагнийбромидом.

Окисление **61** активированным диметилсульфоксидом проходит с умеренным выходом с образованием ацетонилзамещенного циклопропанола **64** (схема 18). Построение разветвленного углеродного скелета ключевого дикетона **62** из **64** включает промежуточное образование неустойчивых бромдикетона **65** и 4-метиленгептан-2,5-диона (**66**). При взаимодействии с амилмеркаптаном последний превращается в устойчивый пентилтиодикетон **62**. Превращение **62** в метиленомицин Б **60** осуществляется через стадии циклизации 1,4-дикетона **62** в соответствующий циклопентенон **67**, селективного окисления тиоэфирной группы и элиминирования сульфиновой кислоты из сульфона **68**. Общий выход метиленомицина Б **60** составляет 7,5 %.

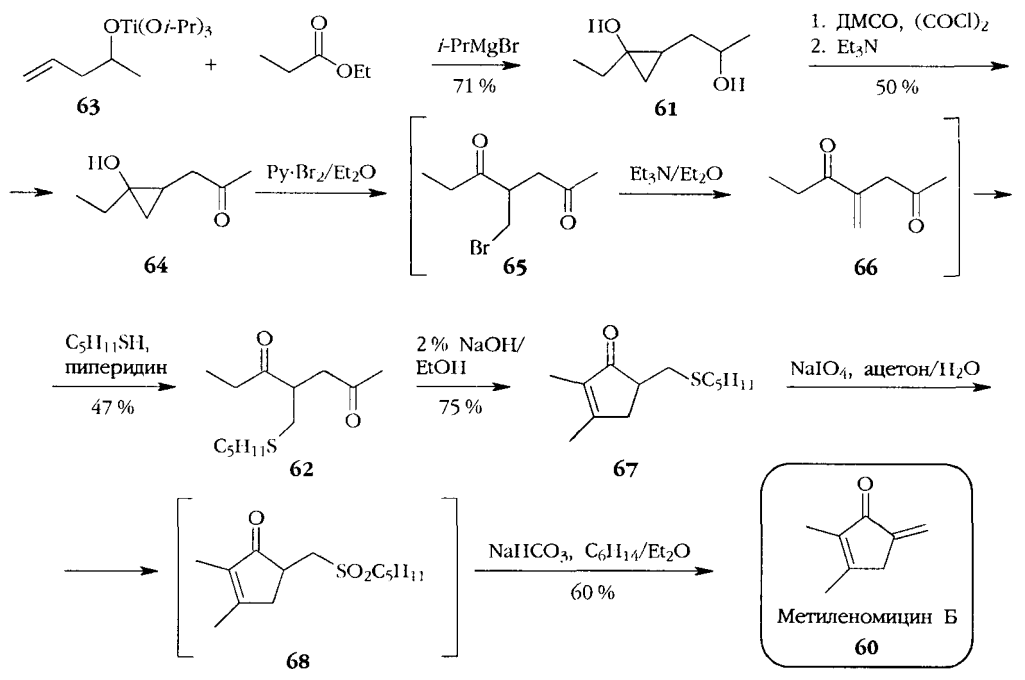


Схема 18

2.7. СИНТЕЗ (±)-ИПСЕНОЛА, (±)-ИПСДИЕНОЛА И АМИТИНОЛА

(*S*)-(–)-Ипсенол, (*S*)-(+)-ипсдиенол и амитинол, наряду с другими терпеноидами, являются компонентами агрегационного феромона жуков-короедов рода *Ips*. Для построения диенового фрагмента целевых молекул (±)-ипсенола (**69**), (±)-ипсдиенола (**70**) и амитинола (**71**) было успешно использовано региоселективное раскрытие цикла 1,2-дизамещенного циклопропанола **4** (схема 19) [52, 53].

Выход циклопропанола **4** в реакции гидроксициклопропанирования диэтилацеталя винилуксусного альдегида этилацетатом повышается до 80 % при использовании *н*-бутилмагнийбромида вместо изопропилмагнийбромида. Бромирование соединения **4** в нейтральных условиях проходит региоселективно с разрывом C^1–C^3 связи и образованием неустойчивого β-бромкетона **72**, дегидробромирование которого дает α-метиленкетон **73**. Селективное восстановление карбонильной группы α,β-ненасыщенного кетона **73** происходит с высоким выходом под действием алюмогидрида лития в эфире при пониженной температуре. Двухстадийная последовательность превращений аллилового спирта **74** в диеновый ацеталь **75** включает получение соответствующего хлорида **76**. Примечательно, что при обработке спирта **74** метансульфохлоридом в пиридине соединение **76** является единственным продуктом реакции, а образование изомерного хлорида в результате аллильной перегруппировки в заметных количествах не наблюдается.

Кипячение раствора ацеталя **75** в дихлорметане с силикагелем, активированным винной кислотой, приводит к альдегиду **77** без образования его α,β-ненасы-

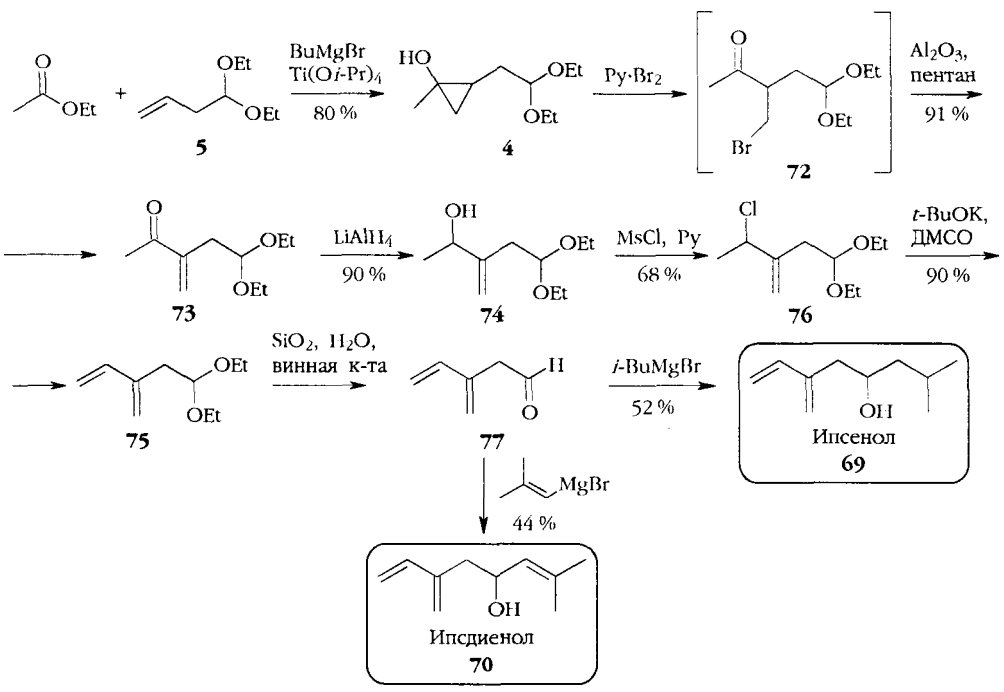


Схема 19

щенного изомера. Реакция соединения **77** с изобутилмагнийбромидом или 2-метил-1-пропенилмагнийбромидом дает целевые соединения **69** и **70** (схема 19).

Олефинирование альдегида **77** карбметоксиметилентрифенилфосфораном приводит с хорошим выходом к ненасыщенному эфиру **78**, обработка которого избытком метиллития дает амитинол (**71**) (схема 20).

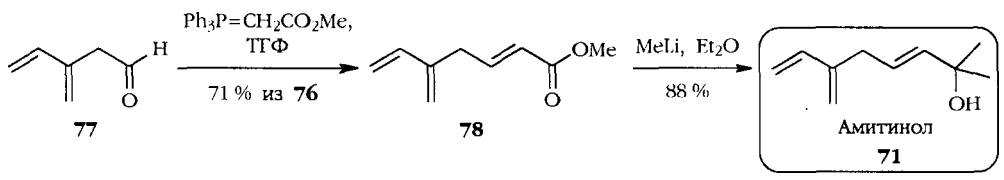


Схема 20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше схемы синтеза природных соединений, как правило, более эффективны в сравнении с описанными ранее методами их получения и не требуют использования дорогостоящих или малодоступных исходных веществ и реагентов. Последние научные исследования кафедры направлены на поиск дополнительных возможностей использования оксициклопропанов в синтезе важных классов органических соединений и разработке простых путей получения ве-

ществ, практическое применение которых будет способствовать поддержанию экологического равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Яновская Л. А, Домбровский В. А., Хусид А. Х.* Циклопропаны с функциональными группами. М., 1980.
2. *Wenkert E.* // Acc. Chem. Res. 1980. V. 13, № 1. P. 27–31.
3. *Wong H., Hon M.-H., Tse C.-W. et al.* // Chem. Rev. 1989. V. 89, № 1. P. 165–198.
4. *Gibson D. H., DePuy C. H.* // Chem. Rev. 1974. V. 74, № 6. P. 605–624.
5. *Reissig H.-U.* // The chemistry of the cyclopropyl group / Rappoport Z. Ed. New York, 1987. Chap. 8. P. 375–443.
6. *Salaün J.* // Top. Curr. Chem. V. 144. Berlin, 1988. P. 1–71.
7. *Kulinkovich O.G.* // Polish J. Chem. 1997. V. 71, № 8. P. 849–882.
8. *Clark T., Spitzenagel G. W., Klose R., Schleyr P. R.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106, № 16. P. 4412–4419.
9. *Dill D. J., Greenberg A., Liebman J. G.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101, № 23. P. 6814–6828.
10. *DeMeijere A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979. V. 18, № 11. P. 809–826.
11. *Allen F. N.* // Acta Crystall. 1980. V. B 36, pt. 1. P. 81–96.
12. *Trost B. M.* // Top. Curr. Chem. V 133. Berlin, 1986. P. 3–82.
13. *Salaün J.* // The chemistry of the cyclopropyl group / Rappoport Z. Ed. New York, 1987. Chap. 13. P. 809–879.
14. *Kuwajima I.* // Pure & Appl. Chem. 1988. V. 60, № 1. P. 115–122.
15. *Werstiuk N. H.* // Tetrahedron. 1983. V. 39, № 2. P. 205–268.
16. *Brandi A., Goti A.* // Chem Rev. 1998. V. 98, № 2. P. 589–635.
17. *Tsuji T., Nishida S.* // The chemistry of the cyclopropyl group / Rappoport Z. Ed. New York, 1987. Chap. 7. P. 307–374.
18. *Нефедов О. М., Иоффе А. И., Менчиков Л. Г.* Химия карбенов. М., 1990.
19. *Кулинкович О. Г., Свиридов С. В, Василевский Д. А., Притыцкая Т. С.* // Журн. орган. химии. 1989. Т. 25, вып. 10. С. 2244–245.
20. *Kulinkovich O., Sviridov S., Vasilevski D.* // Synthesis. 1991. № 3. P. 234.
21. *Kulinkovich O. G., de Meijere A.* // Chem. Rev. 2000. V. 100, № 8. P. 2789–2834.
22. *Kulinkovich O. G.* // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72, № 9. P. 1715–1719.
23. *Kulinkovich O. G., Savchenko A. I., Sviridov S. V., Vasilevskii D. A.* // Mendeleev Commun. 1993. № 6. P. 230–231.
24. *Epstein O. L., Savchenko A. I., Kulinkovich O. G.* // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40, № 32. P. 5935–5938.
25. *Sato F., Urabe H., Okamoto S.* // Chem. Rev. 2000. V. 100, № 8. P. 2835–2886.
26. *Kasatkin A., Nakagawa T., Okamoto S., Sato F.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117, № 13. P. 3881–3882.
27. *Кулинкович О. Г., Савченко А. И.* // Журн. орган. химии. 1997. Т. 33, вып. 6. С. 913–915.
28. *Mizojiri R., Urabe H., Sato F.* // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40, № 15. P. 2557–2560 (см. также ссылки в данной работе).
29. *Guibe-Jampel E., Rousseau G., Salaün J.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. № 17. P. 1269–1270.
30. *Salaün J., Karkour B.* // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29, № 13. P. 1537–1540.
31. *Salaün J., Karkour B., Ollivier J.* // Tetrahedron. 1989. V. 45, № 10. P. 3151–3162.
32. *Кулинкович О. Г., Савченко А. И., Шевчук Т. А.* // Журн. орган. химии. 1999. Т. 35, вып. 2. С. 244–247.

33. *Chevtchouk T., Ollivier J., Salaün J. et al.* // Tetrahedron: Asymmetry. 1997. V. 8, № 7. P. 999–1003.
34. *Chevtchouk T., Ollivier J., Salaün J.* // Tetrahedron: Asymmetry. 1997. V. 8, № 7. P. 1005–1009.
35. *Chevtchouk T., Ollivier J., Salaün J.* // Tetrahedron: Asymmetry. 1997. V. 8, № 7. P. 1011–1014.
36. *Шевчук Т. А, Лысенко И. Л., Кулинкович О. Г.* // Химия карбенов и родственных соединений: Материалы VI Междунар. конф. СПб., 1998. С. 136.
37. *Василевский Д. А., Шевчук Т. А, Лысенко И. Л.* // Органическая химия Беларуси на рубеже XXI века: Прогр. и тез. докл. I Респ. конф. Мн., 1999. С. 45.
38. *Шевчук Т. А, Кулинкович О. Г.* // Журн. орган. химии. 2000. Т. 36, вып. 4. С. 515.
39. *Кулинкович О. Г., Тищенко И. Г., Сорокин В. Л.* // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22, вып. 9. С. 1825–1827.
40. *Сорокин В. Л., Кулинкович О. Г.* // Журн. орган. химии. 1993. Т. 29, вып. 6. С. 1119–1121.
41. *Julia M., Julia S., Guegan R.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1960. № 6. P. 1072–1079.
42. *Сорокин В. Л., Кулинкович О. Г.* // Химия природ. соединений. 1988. № 5. С. 747–748.
43. *Reetz M.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982. V. 21, № 2. P. 96–108.
44. *Whitesell J. K., Whitesell M. A.* // Synthesis. 1983. № 7. P. 517–536.
45. *De Kimpe N., Verne R.* The Chemistry of α-Haloketones, α-Haloaldehydes and α-Haloimines Patai S / Rappoport Z. Ed. New York, 1988.
46. *Эпштейн О. Л., Кулинкович О. Г.* // Химия карбенов и родственных соединений: Материалы VI Междунар. конф. СПб., 1998. С. 138.
47. *Epstein O. L., Kulinkovich O. G.* // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39, № 13. P. 1823–1826.
48. *Epstein O. L., Kulinkovich O. G.* // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42, № 22. P. 3757–3758.
49. *Kulinkovich O., Masalov N., Tyvorskii V. et al.* // Tetrahedron Lett. 1996. V. 37, № 7. P. 234–235.
50. *Шевчук Т. А, Кулинкович О. Г.* // Органическая химия Беларуси на рубеже XXI века: Прогр. и тез. докл. I Респ. конф. Мн., 1999. С. 124.
51. *Шевчук Т. А, Кулинкович О. Г.* // Журн. орган. химии. 2000. Т. 36, вып. 8. С. 1160–1162.
52. *Шевчук Т. А, Исаков В. Е., Кулинкович О. Г.* // Органическая химия Беларуси на рубеже XXI века: Прогр. и тез. докл. I Респ. конф. Мн., 1999. С. 123.
53. *Chevtchouk T. A., Isakov V. E., Kulinkovich O. G.* // Tetrahedron. 1999. V. 55, № 46. P. 13205–13210.

41. Зак. 2459.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 547.221 + 547.812'823

Д. Н. БОБРОВ, В. И. ТЫВОРСКИЙ

СИНТЕЗ ПЕРФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛОКСИРАНОВ И ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛМЕТИЛКЕТОНОВ

ВВЕДЕНИЕ

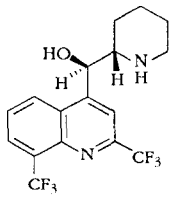
Интерес к перфторалкилированным гетероциклическим соединениям (ПФГС), наблюдающийся в последние десятилетия, закономерно связан с многочисленными и разнообразными примерами их практического использования [1–3]. Это обусловлено тем, что введение перфторалкильных групп в молекулы органических соединений существенно модифицирует их свойства:

– оказывает специфическое влияние на реакционную способность веществ и вызывает протекание реакций, не характерных для нефторированных аналогов [4];

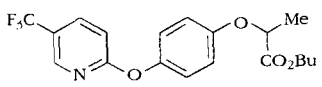
– влияет на биологическую активность природных соединений и позволяет синтезировать новые потенциально биоактивные вещества с целью их применения в медицинской практике и сельском хозяйстве [1, 2, 5, 6]; с другой стороны, фторированные аналоги биомолекул могут быть использованы для изучения процессов метаболизма, в частности, с применением техники спектроскопии ЯМР ^{19}F, так как соединения фтора редко встречаются в живых организмах;

– изменяет свойства веществ как материалов и реагентов (липофильность, термо- и фотоустойчивость, оптические свойства, способность к комплексообразованию и т. п.), что находит применение в лазерной технике, координационной химии, биохимии, химии жидких кристаллов [1–3].

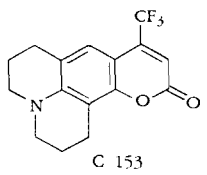
Из множества ПФГС заметно выделяются шестичленные гетероциклические системы с одним гетероатомом, которые по разнообразию областей своего применения существенно превосходят другие типы фторированных гетероциклов. В качестве наиболее характерных примеров их использования можно привести противомалярийный лекарственный препарат нового поколения *мефлохин* [7], широко применяемый малотоксичный гербицид системного действия *фузилад* [8], лазерные красители ряда 7-аминокумарина, в частности краситель С 153 [9]:



мефлохин



фузилад



С 153

Многочисленные направления использования шестичленных ПФГС стимулируют исследователей к поиску новых методов синтеза таких веществ. Существуют две фундаментально различающиеся стратегии введения перфторалкильных групп в молекулы целевых циклических соединений:

1) прямое замещение подходящих атомов или трансформация функциональных групп, связанных с гетероциклическим ядром;

2) построение гетероциклического ядра из фторсодержащих «строительных блоков», получаемых из легкодоступных, как правило, ациклических соединений.

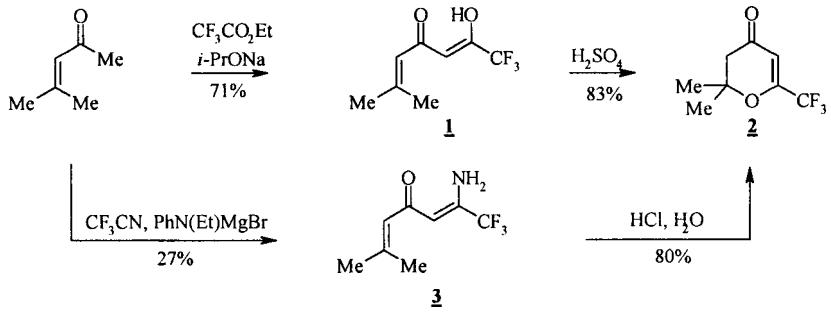
К первой группе методов введения перфторалкильных заместителей относятся реакции радикального и нуклеофильного замещения атомов водорода или галогенов под действием специфических фторсодержащих реагентов типа R_FHal, R_FCu, $(R_FCO_2)_2$, C_nF_{2n}/KF [10, 11], а также превращение трихлорметильных и карбоксильных группировок в трифторметильную в реакциях с HF, SF_4 [10–12]. Простота процессов и доступность исходных веществ позволяют применять такие подходы для промышленного получения ряда полупродуктов (в основном производных пиридина) для синтеза пестицидов, в частности 2-хлор-5-(трифторметил)пиридина [10] как предшественника гербицида *фузилада* и его аналогов [8]. В тоже время, существенным недостатком этих методов является обычно низкая региоселективность введения перфторалкильного заместителя в гетероциклическое ядро и необходимость разделения смесей образующихся изомерных продуктов, а также использование токсичных и агрессивных агентов при высоких температурах и давлении. Стратегия «прямого» перфторалкилирования гетероциклических соединений и используемые для ее осуществления реагенты достаточно подробно освещены в монографии Л. М. Ягупольского [10] и ряде обзоров [1, 11, 12].

В настоящее время интенсивно развивается стратегия построения гетероциклического ядра из фторсодержащих «строительных блоков», которая позволяет гибко получать разнообразные типы соединений с развитой функциональностью, содержащих перфторалкильные заместители в заданных положениях цикла [1, 5, 6, 12]. В препаративном плане наиболее привлекательными являются методики, основанные на использовании в качестве «источника» перфторалкильной группы производных перфторалкановых кислот, особенно эфиров и нитрилов, что объясняется их высокой реакционной способностью, а также доступностью и относительной дешевизной [6, 12, 13, 14].

В настоящей работе обсуждаются полученные нами результаты по синтезу перфторалкилированных 4*H*-пиран-4-онов и пиридинов на основе конденсации эфиров перфторалкановых кислот с карбонильными соединениями, содержащими ненасыщенную группировку, такими как ацетилоксираны и β-гетерозамещенные винилметилкетоны. Наличие в этих доступных и широко применяемых в практике препаративной органической химии субстратах активированной метильной группы, а также напряженного трехчленного цикла или сопряженной кратной связи создает возможность получать в результате сложноэфирной конденсации и последующей внутримолекулярной циклизации производные 4*H*-пиран-4-онов, являющиеся удобными предшественниками биоактивных пиридиновых, в том числе конденсированных азотсодержащих систем.

1. СИНТЕЗ 2-(ПЕРФТОРАЛКИЛ)-4*H*-ПИРАН-4-ОНОВ

Одной из первых работ по синтезу полифункциональных фторированных соединений явилась конденсация окиси мезитила с этилтрифторацетатом под действием метилата натрия, приводящая к енольной форме ендиона **1** [15]. При повторении этой реакции мы обнаружили с помощью ТСХ и спектроскопии ЯМР ^{1}H, что сырой продукт **1** содержит до 10 % его ранее неизвестного циклического изомера дигидропиранона **2**. При длительном хранении дикетон **1** полностью превращается в пиранон **2**. Этот процесс можно значительно ускорить нагреванием **1** в присутствии серной кислоты [16]. Соединение **2** может быть также получено взаимодействием окиси мезитила с трифторацетонитрилом в присутствии (фенилэтиламино)магнийбромида (реактива Гриньяра – Колонжа) и последующего гидролиза аминоенона **3** соляной кислотой [13, 14].



Использование в этих реакциях других непредельных кетонов не привело к аналогам дигидропиранона **2**, который оказался неэффективным предшественником трифторметилированных азотсодержащих гетероциклических соединений, поскольку в реакциях с аммиаком и метиламином наблюдалось раскрытие пиранового цикла с образованием ациклических соединений [14, 16].

Известно, что удобными интермедиатами в синтезе разнообразных гетероциклических систем, включая 4-функционализированные пиридины, являются 4*H*-пиран-4-оны [17]. Определенный интерес для их получения представляют 3-гидрокси-2,3-дигидро-4*H*-пиран-4-оны, которые могут быть синтезированы конденсацией ацетилоксиранов с неенолизующимися сложными эфирами [18].

Нами изучена реакция оксиранов **1–10** с эфирами перфторалкановых кислот в присутствии алкоголятов натрия и калия, что позволило получить разнообразные 3-гидрокси-6-(перфторалкил)-2,3-дигидро-4*H*-пиран-4-оны **11–25** с выходом до 80 % (табл. 1) [19–22].

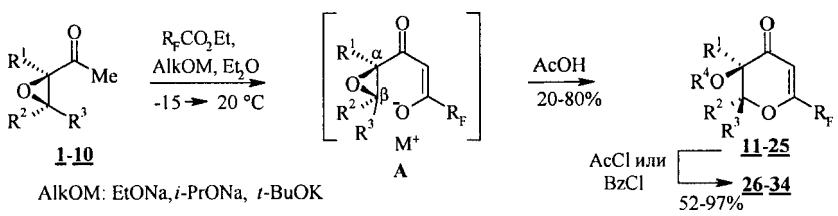


Таблица 1

6-(Перфторалкил)-2,3-дигидро-4*H*-пиран-4-оны 11-34

Номер соединения	R^1	R^2	R^3	R^4	R_F	Выход, %
11 (из **1**)	Me	H	H	H	CF_3	66
12 (из **1**)	Me	H	H	H	*n*-C_3F_7	54
13 (из **2**)	Me	Me	H	H	CF_3	78
14 (из **2**)	Me	Me	H	H	*n*-C_3F_7	75
15 (из **3**)	H	Me	H	H	CF_3	25
16 (из **3**)	H	Me	H	H	*n*-C_3F_7	20
17 (из **4**)	$(CH_2)_4$		H	H	CF_3	67
18 (из **5**)	Et	H	H	H	CF_3	66
19 (из **6**)	Ph	H	H	H	CF_3	65
20 (из **6**)	Ph	H	H	H	*n*-C_3F_7	61
21 (из **7**)	$(CH_2)_3$		H	H	CF_3	68
22 (из **8**)	H	Me	Me	H	CF_3	55
23 (из **8**)	H	Me	Me	H	*n*-C_3F_7	34
24 (из **9**)	CO_2Et	Ph	H	H	CF_3	71
25 (из **10**)	Ph	Ph	H	H	CF_3	80
26	Me	H	H	Ac	CF_3	52
27	Me	Me	H	Ac	CF_3	74
28	H	Me	H	Ac	CF_3	65
29	H	Me	Me	Ac	CF_3	58
30	$(CH_2)_4$		H	Ac	CF_3	65
31	$(CH_2)_3$		H	Ac	CF_3	87
32	Ph	Ph	H	Ac	CF_3	81
33	Me	Me	H	Bz	CF_3	92
34	$(CH_2)_4$		H	Bz	CF_3	97

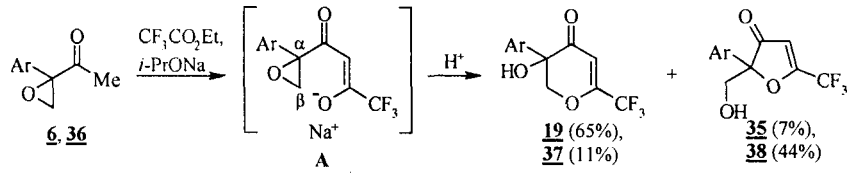
Соединения **11–25** образуются в результате региоселективного *транс*-раскрытия оксиранового кольца интермедиатов **A** со стороны β-углеродного атома, вследствие чего реакция (*E*)-оксиранов **2–4**, **7**, **9**, **10** (R^2 = H) приводит к пиранонам **13–17**, **21**, **24**, **25**, характеризующимся *цис*-расположением гидроксильной группы и 2-H атома. С целью подтверждения структуры соединений **11**, **12**, **15**, **17**, **21**, **22**, **25**, а также дальнейшего использования в синтетических целях были получены ацетаты **26–32** и бензоаты **33**, **34** (см. табл. 1) [19, 21, 22].

Использование в конденсации чувствительных к щелочам оксиранов **3**, **8** (R^1 = H) приводит к соответствующим пиранонам с низкими выходами. Так, нам не удалось получить из 2-ацетил-3-фенилоксирана (аналог **9**, R^1 = H) ожидаемого продукта реакции с фенильной группой во втором положении, которая создавала бы дополнительные возможности для построения конденсированных систем. В связи с этим был разработан способ синтеза ацетилоксирана **10** и на его основе пиранона **24**, который содержит в составе молекул склонный к «кетонному» расщеплению ацилацетатный фрагмент.

Рассмотренная реакция представляет собой удобный подход к синтезу соединений **11–34**, однако при взаимодействии 2-ацетил-2-фенилоксирана (**6**) с этилтрифторацетатом наряду с пираноном **19** образуется также 3(2*H*)-фуранон **35** как продукт циклизации соответствующего интермедиата **A** по α-углеродному атому (выход 7 %). Аналогичная конденсация 4-метоксифенилзамещенного оксирана **36** привела в качестве основного продукта к фуранону **38**, выход которого составил 44 %. Обращение региоселективности, по-видимому, связано со значительным до-

42. Зак. 2459.

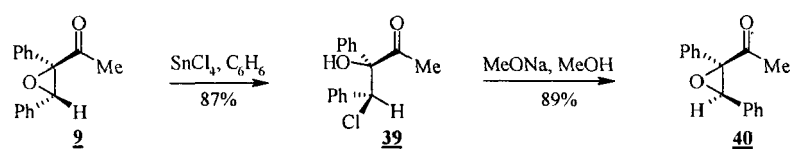
норным эффектом 4-метоксифенильной группы, способствующей разрыхлению связи C_α–O в процессе циклизации интермедиата **A**:



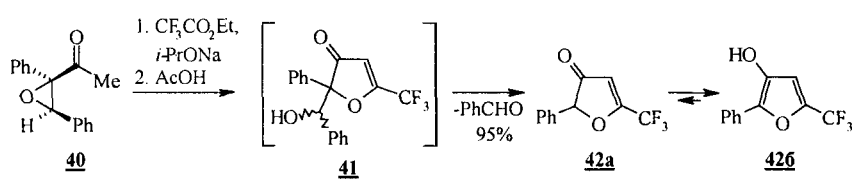
Ar = Ph **6**, **19**, **35**; 4-$MeOC_6H_4$ **36**, **37**, **38**

Конденсация эфиров перфторалкановых кислот с ацетилоксиранами изучалась на примере доступных (*E*)-соединений **2**–**4**, **7**, **9**, **10**, получаемых окислением непредельных кетонов щелочной перекисью водорода по Вейцу–Шефферу и характеризующихся *транс*-расположением ацетильной группы и вицинального заместителя в цикле. Представлялось интересным осуществить указанную конденсацию со стереоизомерными *цис*-ацилоксиранами, поскольку в этом случае можно было ожидать образования гидроксидигидропиранонов с гидроксильной группой, находящейся в *транс*-положении к 2-H атому. Гидроксидигидропираноны с такой стереохимией могли бы легко подвергаться дегидратации в соответствующие пираноны типа **48**.

С этой целью была осуществлена реакция (*Z*)-2-ацетил-2,3-дифенилоксирана (**40**) с этилтрифторацетатом. Оксиран **40** был получен нами простым и эффективным способом с общим выходом 78 % из его *E*-изомера **9** реакцией со $SnCl_4$ в бензоле и последующей циклизацией образующегося хлоргидрина **39** метилатом натрия [22].



Конденсация (*Z*)-оксирана **40** с этилтрифторацетатом в присутствии изопропилата натрия, в отличие от его (*E*)-стереоизомера **9**, неожиданно привела с выходом, близким к количественному, к 3(2*H*)-фуранону **42**, являющемуся продуктом циклизации интермедиата типа **A** по α-углеродному атому и последующей ретроальдолизации образующегося при этом соединения **41**, которое фиксировалось с помощью ТСХ на начальных стадиях процесса, однако при попытке выделения легко превращалось в фуранон **42** [22].



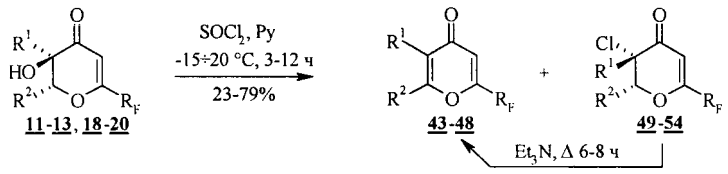
Различие региоселективности стадии циклизации в изученной нами конденсации изомерных оксиранов **9** и **40** имеет аналогию с проблемой получения шестичленных флаванонолов и пятичленных ауронов в ходе окисления *o'*-гидроксихалконов щелочным пероксидом водорода (реакция Алгара–Флинна–Оямада) и род-

ственных процессов [23]. Однако образование промежуточного соединения **41** связано, по-видимому, со стерическими препятствиями для циклизации по β-*C*-атому, создаваемыми в соответствующем интермедиате **A** фенильной группой в *цис*-положении к ацильному фрагменту, а не с эффектами заместителей в ароматических ядрах, как в случае реакции Алгара–Флинна–Оямада.

Интересно отметить, что соединение **42** оказалось лабильным в воздушной атмосфере как при хранении в кристаллическом состоянии, так и при хроматографическом выделении и существует преимущественно в таутомерной гидрокси-форме **42б**.

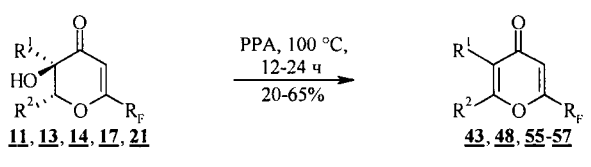
Незамещенные по положению 2 гидроксипираноны **11**, **12**, **18–20** (R^2 = H) легко дегидратируются под действием небольшого избытка тионилхлорида в пиридине и приводят к ожидаемым 2-(перфторалкил)-4*H*-пиран-4-онам **43–47** с выходом до 79 %. По данным ТСХ и спектроскопии ЯМР ^{1}H, сырые продукты дегидратации содержат примесь соответствующих 2,3-дигидро-6-(перфторалкил)-3-хлор-4*H*-пиран-4-онов **49–53** (10–15 %), выход которых увеличивается при проведении реакции в отсутствие основания. Например, кипячение гидроксипиранона **11** с тионилхлоридом в хлороформе в течение 15 ч приводило к образованию смеси пиранона **43** и хлорида **49** в соотношении 3/2.

Для синтеза пиранонов **35–39**, свободных от примеси хлоридов **49–53**, целесообразно использовать двухстадийную процедуру, включающую в себя взаимодействие растворенных в пиридине гидроксипиранонов **11**, **12**, **18–20** с тионилхлоридом и последующую обработку сырых продуктов дегидратации избытком кипящего триэтиламина, что обеспечивает получение целевых пиранонов **43–47** с воспроизводящимися выходами 54–79 % (см. табл. 2) [20, 24, 25].



Взаимодействие 2,3-диметилзамещенного гидроксидигидропиранона **13** с тионилхлоридом протекало менее однозначно, по-видимому, из-за неблагоприятного для элиминирования *цис*-расположения ОН-группы и 2-Н-атома, поэтому выход пиранона **48** не превышал 23 %.

В результате многочисленных попыток дегидратации соединений **11–25** в кислой среде на примере пиранонов **11**, **13**, **14**, **17**, **21** было установлено, что этот процесс можно осуществить под действием горячей полифосфорной кислоты [20]. При этом продукты дегидратации **43**, **48**, **55–57** образуются с выходом до 65 %, что более приемлемо для синтеза 5,6-диалкилзамещенных пиранонов **48**, **55–57**, чем обработка их гидроксидигидро-предшественников тионилхлоридом в пиридине.



R^1 = Me **11**, **13**, **14**, **43**, **48**, **55**; R^2 = H **11**, **43**; Me **13**, **14**, **48**, **55**; R^1R^2 = $(CH_2)_4$ **17**, **56**; $(CH_2)_5$ **21**, **57**; R_F = CF_3 **11**, **13**, **17**, **21**, **43**, **48**, **56**, **57**; *n*-C_3F_7 **14**, **55**

Таблица 2

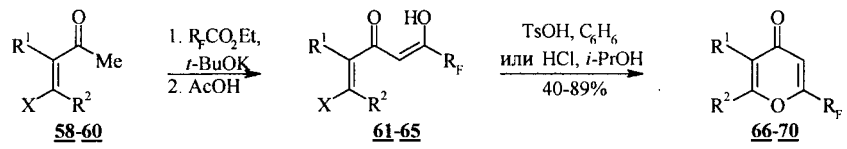
6-(Перфторалкил)-4*H*-пиран-4-оны 43-48

Номер соединения	R^1	R^2	R_F	Выход пиранонов **43**–**48**, %
43, **49** (из **11**)	Me	H	CF_3	71
44, **50** (из **12**)	Me	H	*n*-C_3F_7	79
45, **51** (из **18**)	Et	H	CF_3	54
46, **52** (из **19**)	Ph	H	CF_3	61
47, **53** (из **20**)	Ph	H	*n*-C_3F_7	75
48, **54** (из **13**)	Me	Me	CF_3	23

Альтернативный подход к синтезу перфторалкилированных 4*H*-пиран-4-онов основан на получении и последующей циклизации фторированных трикетонов или их аналогов, которые образуются при конденсации β-гетеровинилметилкетонов с эфирами перфторалкановых кислот.

Так, синтез пиранона **66** (формального продукта дегидратации соединения **37**) осуществлен исходя из β-диметиламиноенона **58**. Взаимодействием аминоенона **58** с этилтрифторацетатом в присутствии избытка *трет*-бутилата калия в эфире с выходом 92 % синтезирован енаминодикетон **61**. Обработка последнего соляной кислотой в изопропиловом спирте при комнатной температуре гладко привела к пиранону **66**, выход которого составил 89 % [26].

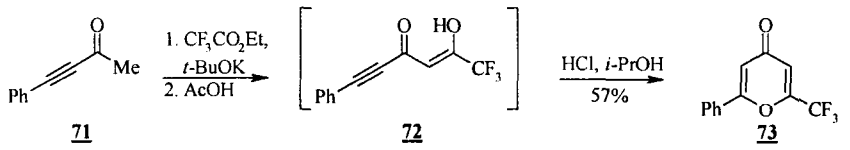
Подходящими исходными соединениями в синтезе 6-замещенных и незамещенных по этому положению 2-(перфторалкил)-4*H*-пиран-4-онов **67**–**70** являются алкиловые эфиры енолов **59**, **60**. Так, реакция эфира енола ацетилацетона **59** с этилперфторалканоатами в присутствии избытка *трет*-бутилата калия привела к промежуточным дикетонам **62**, **63**, которые без выделения из реакционной массы под действием каталитических количеств *п*-толуолсульфокислоты в кипящем бензоле превращены в 6-метилзамещенные пирановы **67**, **68** с выходами 75 и 57 % соответственно [20].



R^1 = H **59**, **60**, **62**–**65**, **67**-**70**; 4-$MeOC_6H_4$ **58**, **61**, **66**; R^2 = H **58**, **60**, **61**, **64**–**66**, **69**, **70**; Me **59**, **62**, **63**, **67**, **68**; R_F = CF_3 **61**, **62**, **64**, **66**, **67**, **69**; *n*-C_3F_7 **63**, **65**, **68**, **70**; X = NMe_2 **58**, **61**; OEt **59**, **62**, **63**; OMe **60**, **64**, **65**

Подобным образом родоначальные пирановы **69**, **70** (R^1 = R^2 = H) были получены из производного формилацетона **60** с выходами 40 и 64 % [20].

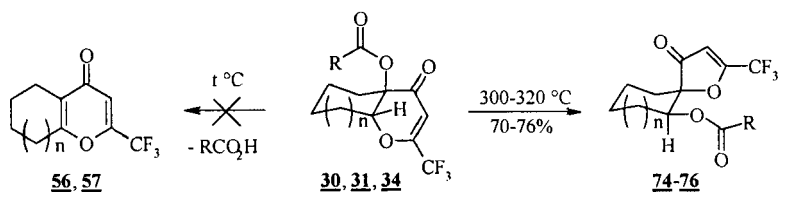
В синтезе 6-фенилзамещенного пиранона **73** нами была использована реакция доступного ацетиленового кетона **71** с этилтрифторацетатом в присутствии *трет*-бутилата калия с последующей циклизацией образующегося интермедиата **72** соляной кислотой в изопропиловом спирте.



71 **72** **73**

В отличие от 2,3-дизамещенных 3-гидрокси-2,3-дигидро-4*H*-пиран-4-онов **13**, **17**, **21**, которые из-за неблагоприятной для *анти*-элиминирования стереохимии с трудом дегидратируются под действием тионилхлорида в пиридине, их ацетаты **30**, **31** и бензоаты **33**, **34** характеризуются подходящей конфигурацией для *син*-отщепления соответствующей карбоновой кислоты в результате пиролиза.

Однако нагревание ацетатов конденсированных гидроксипиранонов **30**, **31** вместо ожидаемых продуктов *син*-элиминирования уксусной кислоты **56**, **57** с хорошим выходом привело к спироаннелированным 3(2*H*)-фуранонам **74**, **75** [21]. Изомеризация ацетатов протекает в результате однократной перегонки при атмосферном давлении и внешнем нагреве реакционной массы до температуры 300–320 °С. При этом в дистилляте наряду с продуктами перегруппировки **74, 75** содержатся небольшие количества (15–20 %) исходных ацетатов **30**, **31**. По-видимому, эта смесь не является равновесной, так как в результате дистилляции индивидуального спиросоединения **74** не наблюдается образования ацетоксидигидропиранона **30**.

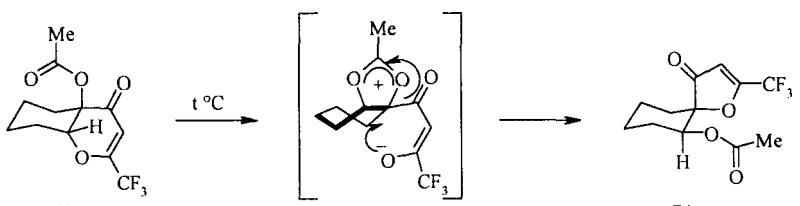


56, **57** **30**, **31**, **34** **74**-**76**

n = 1 **23**, **27**, **52**, **65**, **67**; 0 **24**, **66**, **53**; R = Me **23**, **24**, **65**, **66**; Ph **27**, **67**

Аналогично термическая перегруппировка бензоата **34** с хорошим выходом привела к спиросоединению **76**, причем сырой продукт реакции не содержал примеси исходного пиранона **34**, что, вероятно, связано с возможностью достижения более высокой температуры реакционной смеси. Вместе с тем изомеризация в этом случае протекала менее однозначно и сопровождалась образованием небольших количеств (до 5 %) неидентифицированных соединений.

Можно предположить, что изомеризация дигидропиранонов **30**, **31**, **34** протекает при участии ацилоксильной группы, атакующей соседний атом углерода с тыльной стороны по отношению к циклическому атому кислорода. Косвенно об участии ацилоксильной группы в процессе перегруппировки свидетельствует тот факт, что неацилированный гидроксипиранон **17** не претерпевает указанного превращения при нагреве до температуры 300–320 °С.



30 **Б** **74**

Возможно, исследованная нами реакция протекает через образование ацилоксониевых интермедиатов типа **Б**, однако подтверждение такого предположения требует постановки дополнительных экспериментов.

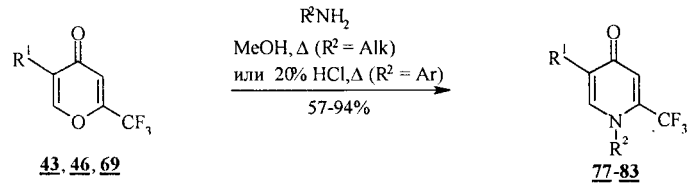
2. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАННЫХ 4(1*H*)-ПИРИДИНОНОВ И 4-ПИРИДИНОЛОВ

2.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-4*H*-ПИРАН-4-ОНОВ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ И АММИАКОМ. ПРЕВРАЩЕНИЕ 4-ПИРИДИНОЛОВ В 4-ХЛОР- И 4-АЛКОКСИПИРИДИНЫ

В последние годы все большее значение приобретают трифторметилированные производные 4-пиридинолов и 4(1*H*)-пиридинонов, которые находят широкое применение в сельском хозяйстве как гербициды и регуляторы роста растений, а также как исходные соединения в синтезе лекарственных препаратов [5, 6].

Взаимодействие 4*H*-пиран-4-онов с аммиаком и первичными аминами является удобным и часто используемым методом синтеза различных пиридиновых соединений [17]. Нами на основе реакции пиранонов **43**, **46**, **69** с первичными аминами разработан эффективный способ получения трифторметилированных *N*-замещенных пиридинонов **77–83** [24, 27].

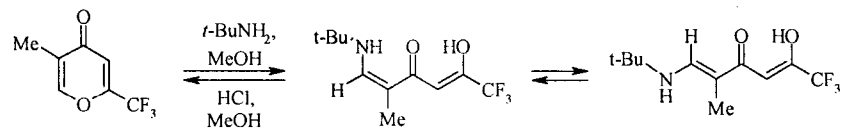
Взаимодействие пиранонов **43**, **46**, **69** с простейшими алифатическими аминами, а также фенэтиламином и гомовератриламином легко протекает при кипячении реактантов в метаноле, тогда как для получения *N*-арилзамещенных пиридинонов **79**, **80** под действием ариламинов требуется катализ соляной кислотой. Хотя превращение пиранонов **43**, **46**, **69** в пиридиноны **77–83** осуществляется достаточно гладко, использование аминов, содержащих объемные алкильные радикалы, а также 2,6-дизамещенных пиранонов в этой реакции ограничено.



43, **46**, **69** **77**-**83**

R¹ = Me **43**, **77**-**80**; Ph **46**, **81**; H **69**, **82**, **83**; R² = Me **77**, **81**; Et **78**; Ph **79**; 4-$MeOC_6H_4$ **80**; $(CH_2)_2Ph$ **82**, $(CH_2)_2$[3,4-$(MeO)_2C_6H_3$] **83**

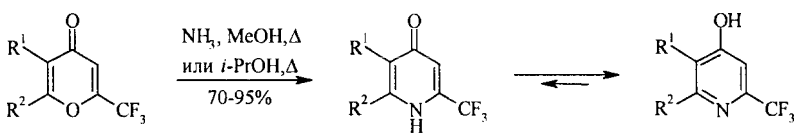
Превращение соединений **43**, **46**, **69** в пиридиноны **77–83**, вероятно, протекает путем первоначального нуклеофильного присоединения амина к незамещенному α-положению пиранового цикла (атому 6-C) с последующим его раскрытием и рециклизацией. Подтверждением этого заключения может служить выделение в случае взаимодействия пиранона **43** с *трет*-бутиламином ациклического продукта **84**, существующего в растворе $CDCl_3$ в виде равновесной смеси *Z*- и *E*-изомеров **84а** и **84б**.



43 **84а** **84б**

Образование продукта **84**, на наш взгляд, объясняется стерическими препятствиями, оказываемыми объемной *трет*-бутильной группой дальнейшей циклизации этого соединения в соответствующий пиридинон. Попытки циклизовать **84** кипячением в метаноле в присутствии соляной кислоты привели к гидролизу енаминогруппы и регенерации исходного пиранона **43**, тогда как при действии на **84** оснований, в частности NaOH в MeOH, наблюдалось образование многокомпонентной смеси. По-видимому, вследствие схожих причин реакция первичных аминов с 6-метил- и 6-фенилзамещенными пиранонами **67** и **73** дает сложную смесь продуктов раскрытия цикла.

Пираноны **43**, **45**, **46**, **48**, **66**, **67**, **69**, **73** легко реагируют также с водным аммиаком в кипящем метиловом или изопропиловом спирте, что приводит с высокими выходами к незамещенным по азоту пиридинонам **85а–92а**, существующим в таутомерном равновесии с соответствующими 4-пиридинолами **85б–92б** [24–28]. Последние образуются, по-видимому, как и в случае *N*-замещенных аналогов **70–76**, путем нуклеофильного присоединения аммиака к α-углеродному атому пиранового цикла с последующим его раскрытием и рециклизацией.

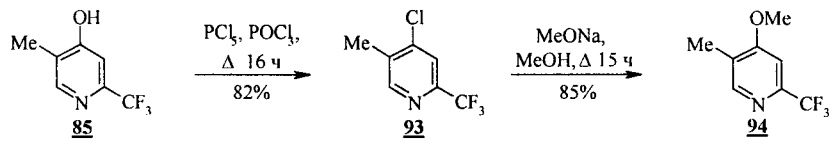


43, **45**, **46**, **48**, **66**, **67**, **69**, **73** **85а-92а** **85б-92б**

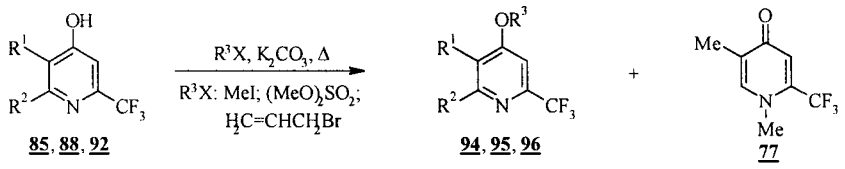
R^1 = H **67**, **69**, **73**, **88**, **89**, **92**; Me **43**, **48**, **85**, **86**; Et **45**, **87**; Ph **46**, **90**; 4-$MeOC_6H_4$ **66**, **91**; R^2 = H **43**, **45**, **46**, **66**, **69**, **85**, **87**, **89-91**; Me **48**, **67**, **86**, **88**; Ph **73**, **92**

Полученные продукты **85–92** представляют собой кристаллические вещества, характеризующиеся достаточно высокими температурами плавления и дающие положительную реакцию с хлорным железом. Как было замечено, соединения **85–92** обладают заметными кислотными свойствами и легко образуют солеобразные соединения с избытком аммиака, которые разрушаются при кипячении в изопропиловом спирте. Основываясь на приведенных фактах в совокупности со спектральными данными, можно утверждать, что соединения **85–92** преимущественно существуют в таутомерной гидроксиформе **85б–92б**.

С целью изучения возможности трансформации 4-пиридинолов **85–92** в другие производные пиридина соединение **85** под действием пентахлорида фосфора в $POCl_3$ с выходом 82 % было превращено в 4-хлорпиридин **93** и в качестве модельной изучена реакция его метанолиза в соединение **94**:

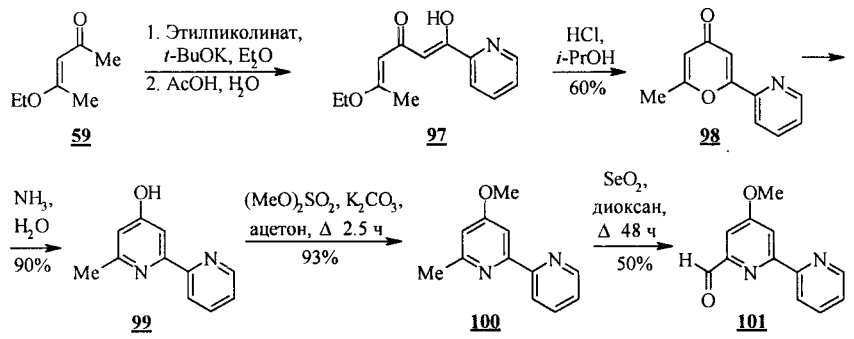


Метоксипиридин **94** образуется так же, как продукт *O*-алкилирования пиридинола **85** иодметаном в присутствии поташа, наряду с продуктом *N*-алкилирования **77**. При проведении реакции в кипящем ацетоне соединения **77** и **94** получаются в близком соотношении (45/55), а в ДМФ доля метоксипроизводного **94** резко возрастает (соотношение 30/70). В реакции алкилирования 6-замещенных пиридинолов **88** и **92**, независимо от характера заместителя R^2 и алкилирующего агента, образуются исключительно 4-алкоксипиридины **95**, **96**, что может быть связано со стерическим влиянием заместителя, экранирующего атом азота.



R^1 = Me **85**, **94**; H **88**, **92**, **95**, **96**; R^2 = Me **88**, **95**; Ph **92**, **96**; H **85**, **94**; R^3 = Me **94**, **95**; $CH_2CH{=}CH_2$ **96**

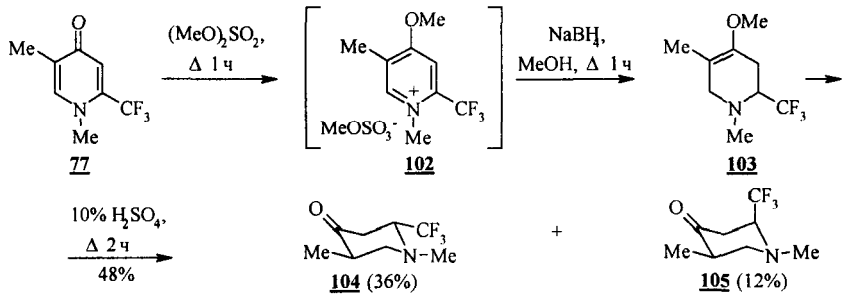
На основе разработанных методов получения трифторметилированных 4-алкоксипиридинов нами предложен новый подход к синтезу 2,2′-дипиридильного антибиотика церуломицина E (**101**) в четыре препаративные стадии с общим выходом 25 %, исходя из доступного этоксипентенона (**59**) [29].



Продукт конденсации **97** β-этоксивинилкетона **59** с этилпиколинатом без выделения из реакционной массы циклизовали действием соляной кислоты в пиранон **98**. Последний последовательно превращали в гидроксидипиридил **99** и его метилированное производное **100**, окислением которого диоксидом селена в диоксане получили церуломицин E (**101**).

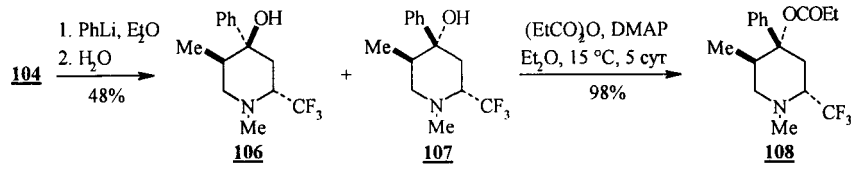
2.2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ 1,5-ДИМЕТИЛ-2-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-4(1*H*)-ПИРИДИНОНА. СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ФЕНИЛ-4-ПИПЕРИДИНОЛА

На примере соединения **77** изучена возможность получения гидрированных производных 2-перфторалкилпиридинов, исходя из пиридинонов **77–83**. Восстановление соединения **77** осуществляли через четвертичную соль **102**, которую удалось получить в жестких условиях при кипячении **77** в избытке диметилсульфата. Соль **102** после удаления алкилирующего средства без выделения из реакционной массы восстанавливали боргидридом натрия в 90 %-ном водном метаноле, что привело к 4-метокси-1,2,5,6-тетрагидропиридину **103**. Гидролиз сырого **103** разбавленной серной кислотой дает смесь диастереомерных пиперидинонов **104** и **105** в соотношении 3/1 с общим выходом 48 % на три стадии, причем выход индивидуальных стереоизомеров **104** и **105**, последовательно выделенных из реакционной массы с помощью колоночной хроматографии, составил 36 и 12 % соответственно.



На основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H пиперидинону **104** приписана *E*-конфигурация с экваториальной ориентацией всех заместителей, тогда как пиперидинон **105** соответствует *Z*-изомеру преимущественно в конформации с аксиальной CF_3-группой.

Реакция соединения **104** с фениллитием протекает с низкой степенью диастереоселективности и приводит к смеси пиперидинолов **106** и **107** (соотношение 10/9), выделенных последовательно с помощью колоночной хроматографии с общим выходом 48 %.



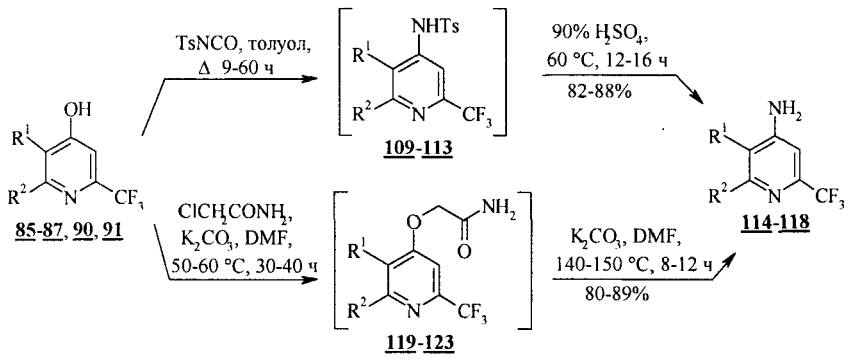
Данные спектроскопии ЯМР ^{1}H указывают на то, что пиперидинол **106** находится в кресловидной конформации с экваториальными углеродсодержащими заместителями и аксиальной OH-группой, а **107** является продуктом аксиального вхождения фенильной группы и конформационно неоднороден. Его пропионилированием пропионовым ангидридом в присутствии *N,N*-диметиламинопиридина с

близким к количественному выходом получен пропионат **108**, являющийся фторированным аналогом α-промедола, проявляющего более выраженную анальгетическую активность, чем доступный и обычно используемый в медицинской практике γ-промедол.

3. СИНТЕЗ 2-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-4-АМИНОПИРИДИНОВ НА ОСНОВЕ 4-ПИРИДИНОЛОВ

На основе 4-пиридинолов **85–87**, **90**, **91** нами разработаны два эффективных подхода к синтезу 5-алкил- и 5-арилзамещенных 2-(трифторметил)-4-аминопиридинов **114–118**, являющихся перспективными полупродуктами в синтезе конденсированных азагетероциклов. До настоящего исследования 3-арил-4-аминопиридины были малодоступными соединениями.

Так, обработка 4-пиридинолов **85–87**, **90**, **91** избытком тозилизоцианата в кипящем толуоле и последующий гидролиз образовавшихся *п*-толуолсульфамидов **109–113** горячей 90 %-ной серной кислотой приводит к целевым 4-аминопиридинам **114–118** с общим выходом 82–88 % [25, 26]. Реакция арилзамещенных 4-пиридинолов **90**, **91** с тозилизоцианатом протекает гораздо медленнее, чем аналогичное превращение алкилированных аналогов **85–87** (60 ч против 9 ч), что может быть связано с неблагоприятным влиянием соседней к реакционному центру арильной группы, затрудняющей взаимодействие субстратов **90**, **91** с TsNCO. Как показал ТСХ-анализ, основной примесью сырых аминопиридинов **114–118**, полученных этим способом, является тозиламид, образующийся, вероятно, в результате гидролиза тозилизоцианата. В связи с этим выделение соединений **114–118** удобно проводить экстракцией сырых продуктов разбавленной соляной кислотой с последующим подщелачиванием водных вытяжек, что легко позволяет избавиться от слабоосновных примесей типа $TsNH_2$.



R¹ = Me **85**, **86**, **109**, **110**, **114**, **115**, **119**, **120**; Et **87**, **111**, **116**, **121**; Ph **90**, **112**, **117**, **122**; 4-$MeOC_6H_4$ **91**, **113**, **118**, **123**; R^2 = H **85**, **87**, **90**, **91**, **109**, **111–114**, **116–119**, **121–123**; Me **86**, **110**, **115**, **120**

Хотя описанный путь к 4-аминопиридинам **114–118** оказался достаточно эффективным и, что важно, препаративно несложным, использование на заключи-

тельной стадии гидролиза 90 %-ной серной кислоты исключает применение этого подхода для получения аминопиридинов, содержащих в боковых цепях чувствительные к кислотам функциональные группировки, в частности ацетальную (см. разд. 4.2).

Нами также разработан метод синтеза 4-аминопиридинов **114–118** в основной среде, заключающийся в реакции 4-пиридинолов **85–87**, **90**, **91** с 2-хлорацетамидом в присутствии прокаленного поташа в диметилформамиде при 50–60 °С и последующем нагревании массы при 140–150 °С с дополнительной порцией поташа, проводимых в одну препаративную стадию, что приводит к **114–118** с выходом до 89 % [25, 26].

Это превращение протекает через образование продуктов алкилирования – 2-(4-пиридилокси)ацетамидов **119–123**, которые претерпевают перегруппировку типа Смайлса при нагревании с основанием.

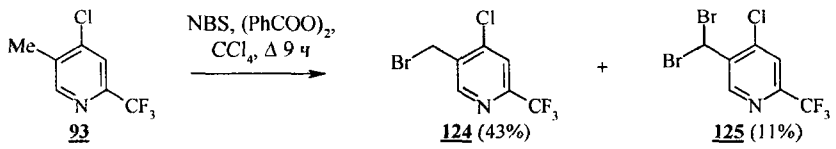
4. СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ 5-АЛКИЛ- И 5-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ 2-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-4-АМИНОПИРИДИНОВ

Наличие в молекулах аминопиридинов **114–118** заместителя в *орто*-положении к NH_2-группе, создающее возможность построения дополнительного цикла, делает эти соединения удобными предшественниками для получения конденсированных азотсодержащих гетероциклических систем, что проиллюстрировано нижеприведенными синтетическими схемами.

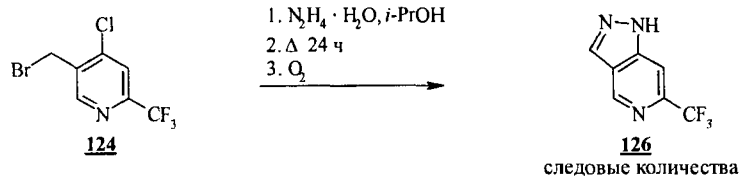
4.1. СИНТЕЗ ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАННЫХ 1*H*-ПИРАЗОЛО[4,3-*c*]ПИРИДИНОВ

Мы предполагали, что наличие в молекуле 4-хлорпиридина **93** склонного к нуклеофильному замещению атома хлора (см. разд. 2.1), а также соседней к нему метильной группы, создающей возможность функционализации этого положения, позволит использовать соединение **93** в качестве ключевого интермедиата в различных направленных трансформациях, в частности в синтезе конденсированных гетероциклических систем.

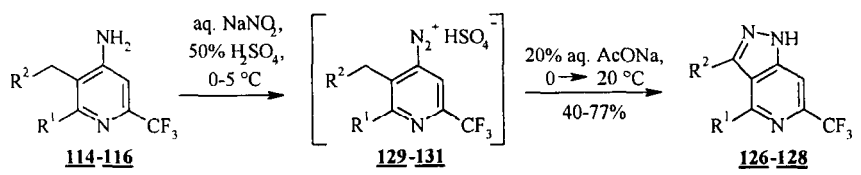
С целью активации для дальнейших превращений метильной группы 4-хлорпиридина **93** мы изучили реакцию радикального бромирования этого соединения *N*-бромсукцинимидом в кипящем CCl_4 в присутствии каталитических количеств перекиси бензоила. Оказалось, что даже при использовании эквимолярных количеств NBS в результате обработки реакционной массы была получена смесь, содержащая моно- и дибромид **124** и **125** в соотношении 7/2 (данные ЯМР ^1H спектроскопии), а также до 20 % исходного хлорпиридина **93**. Выходы продуктов бромирования **124** и **125**, выделенных с помощью колоночной хроматографии на Al_2O_3, оказались низкими и составили 43 и 11 % (с учетом возврата исходного 52 и 13 %) соответственно, что, возможно, связано с протеканием на адсорбенте гидролитических процессов.



С целью получения пиразолопиридина **126** бромид **124** был введен во взаимодействие с избытком гидразингидрата в изопропиловом спирте. Продолжительное нагревание и последующее окисление барботируемым кислородом продуктов замещения атомов галогена привели к сложной смеси веществ, содержащей **126** только в виде примеси.

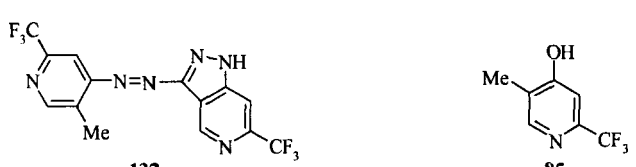


Эта неудачная попытка заставила нас обратиться к поиску других возможных путей получения пиразоло[4,3-*c*]пиридинов. Нами разработан простой способ превращения 5-алкилзамещенных 2-(трифторметил)-4-аминопиридинов **114–116** в пиразоло[4,3-*c*]пиридины **126–128** [25]. Так, обработка водным ацетатом натрия диазониевых солей **129–131**, полученных диазотированием соединений **114–116** нитритом натрия в 50 % серной кислоте на холоде, дает ожидаемые бициклические продукты **126–128**, представляющие собой высокоплавкие вещества, которые были очищены сублимацией в вакууме и последующей перекристаллизацией.



R¹ = H **114**, **116**, **126**, **128**, **129**, **131**; Me **115**, **127**, **130**; R² = H **114**, **115**, **126**, **127**, **129**, **103**; Me **116**, **128**, **131**

Как показал хромато-масс-спектрометрический анализ, сырые продукты **126**, **127**, имеющие ярко-оранжевую окраску, содержат примесь азосоединений типа **132** (не выделялись, идентификация по m/z M^+ в масс-спектре), возникающих в результате азосочетания **126**, **127** с соответствующими солями диазония **129**, **130**.



С целью подавления этой нежелательной побочной реакции генерируемые описанным способом растворы солей **129–131** медленно добавляли к интенсивно

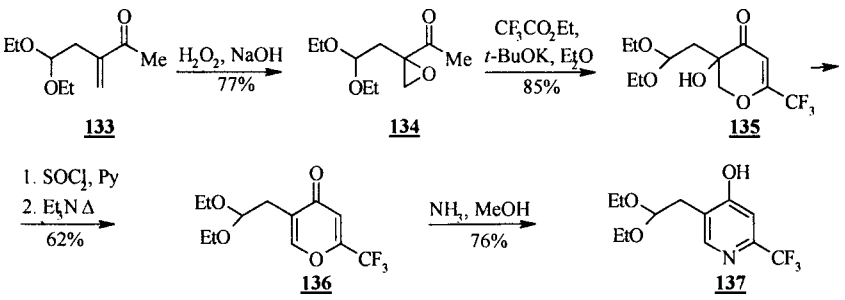
перемешиваемому водному раствору ацетата натрия, взятому в большом избытке, что позволило получить пиразолопиридины **126–128** с выходом 40–77 %.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование образцов сырых пиразолопиридинов **126–128** показало также наличие незначительных количеств пиридинолов (например, **85**). Эти соединения, по-видимому, образуются в результате гидролиза солей диазония **129–131**, поэтому в реакции диазотирования мы использовали серную кислоту не менее 50 %-ной концентрации.

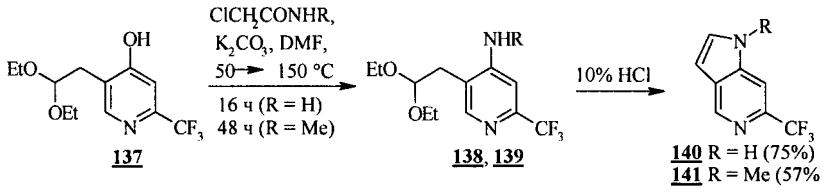
4.2. СИНТЕЗ 6-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-1*H*-ПИРРОЛО[3,2-*c*]ПИРИДИНОВ

Исходя из непредельного кетона **133**, удобный способ получения которого из доступного ацеталя винилуксусного альдегида через соответствующий циклопропанол предложен недавно на кафедре органической химии БГУ [30], разработан подход к синтезу трифторметилзамещенных 1*H*-пирроло[3,2-*c*]пиридинов **140**, **141**.

Эпоксидирование соединения **133** щелочной перекисью водорода привело с выходом 77 % к оксирану **134**, который при взаимодействии с этилтрифторацетатом в присутствии *трет*-бутилата калия и последующей дегидратации интермедиата **135** тионилхлоридом в пиридине был превращен в пиранон **136** с общим выходом 47 % на две стадии.



Кипячение пиранона **136** с аммиаком в метанольном растворе гладко привело к 4-пиридинолу **137**, взаимодействие которого с хлорацетамидом в присутствии поташа в диметилформамиде, аналогично описанным выше примерам, позволило получить 4-аминопиридин **138** с выходом 90 %.



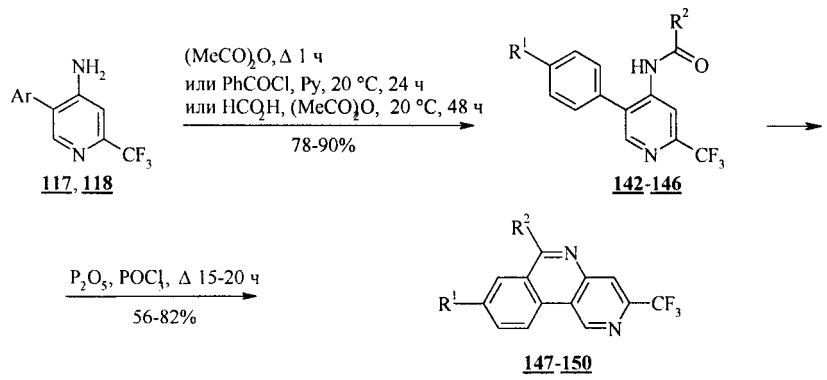
Циклизация соединения **138** под действием разбавленной соляной кислоты дала пирроло[3,2-*c*]пиридин **140** с выходом 77 %. Превращение 4-пиридинола **137** в пирролопиридин **140** с выходом 75 % можно осуществить в одну препаративную стадию без выделения аминопиридина **138**. Для синтеза *N*-метилированного пирролопиридина **141** с общим выходом 57 % была использована реакция пиридинола **137** с *N*-метилхлорацетамидом.

Очевидно, продукты **140**, **141** образуются в результате гидролиза ацетальной группировки в **127**, **128** и последующего взаимодействия альдегидной и аминогрупп соответствующего интермедиата.

4.3. СИНТЕЗ ТРИФТОРМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗО[*c*][1,6]НАФТИРИДИНОВ

Впервые показано, что 5-арилзамещенные 4-аминопиридины **117**, **118** могут быть эффективно использованы после ацилирования в синтезе труднодоступных бензо[*c*][1,6]нафтиридинов.

Ацилированные производные **142–146** были получены стандартными способами и вовлечены в циклизацию Пикте – Губерта, приводящую к формированию изохинолиновой системы при участиии амидной и арильной групп, что в ряду 3-арил-4-(*N*-ациламино)пиридинов типа **142–146** ранее не было изучено, так как до проведения наших исследований не были разработаны методы синтеза соответствующих *орто*-арилзамещенных 4-аминопиридинов. Соединения **142–145** гладко циклизуются под действием P_2O_5 в кипящем $POCl_3$, образуя 3-(трифторметил)-бензо[*d*][1,6]нафтиридины **136–139** с выходом до 82 % [26].



117, **118** **142**-**146** **147**-**150**

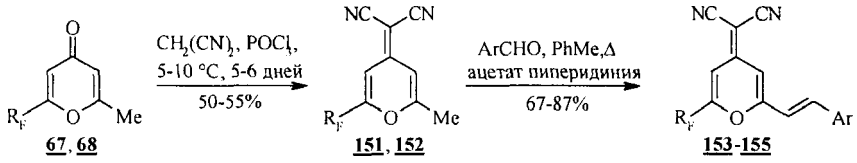
Ar = Ph **117**; 4-$MeOC_6H_4$ **118**; R^1 = H **142**, **144**, **147**, **149**; MeO **143**, **145**, **146**, **148**, **150**; R^2 = Me **142**, **143**, **147**, **148**; Ph **144**, **145**, **149**, **150**; H **146**

Обработка формильного производного **146** в приведенных условиях дает сложную смесь продуктов.

5. СИНТЕЗ ПЕРФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ ДИЦИАНОМЕТИЛЕНПИРАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Введение перфторалкильных групп в молекулы красителей, помимо изменения спектральных параметров, приводит к значительному увеличению их фотостойкости и растворимости в органических растворителях и полимерных матрицах [1]. В связи с этим нами получены ранее неизвестные фторированные аналоги лазерных красителей ряда дицианометиленпирана, исходя из 6-метил-2-(перфторалкил)-4*H*-пиран-4-онов **67**, **68** [31].

Конденсация Кневенагеля пиранонов **67**, **68** и малононитрила привела к соединениям **151**, **152** с выходом 50–55 % при продолжительном (до 6 дней) выдерживании реактантов в среде $POCl_3$ при температуре 5–10 °С. Дальнейшее взаимодействие пиранов **151**, **152** с *п*-диметиламинобензальдегидом и 5-пиперидино-2-тиофенкарбальдегидом осуществляли кипячением с насадкой Дина–Старка толуольных растворов реагентов в присутствии ацетата пиперидиния, что позволило получить красители **153–155** с выходами 67–87 %.



R_F = CF_3 **67**, **151**, **153**, **155**; *n*-C_3F_7 **68**, **152**, **154**; Ar = 4-$Me_2NC_6H_4$ **153**, **154**; 5-пиперидино-2-тиенил **155**

По спектрально-люминесцентным свойствам соединения **153–155** сходны с известным лазерным красителем DCM, однако максимумы спектров поглощения и флуоресценции сдвинуты на 35–40 нм в длинноволновую область спектра. Для красителей **153–155** характерен большой стоксов сдвиг (80–120 нм) между максимумами спектров поглощения и флуоресценции [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработаны удобные методы синтеза 2-(перфторалкил)-4*H*-пиран-4-онов на основе конденсации ацетилоксиранов и замещенных α,β-непредельных метилкетонов с эфирами перфторалкановых кислот.

Предложены эффективные способы превращения полученных пирановых соединений в трифторметилированные 4(1*H*)-пиридиноны и 4-пиридинолы, 5-алкил- и 5-арилзамещенные 4-аминопиридины, а также труднодоступные конденсированные азагетероциклы ряда 1*H*-пиразоло[4,3-*c*]пиридина, 1*H*-пирроло[3,2-*c*]пиридина и бензо[*c*][1,6]нафтиридина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Application / Ed. by R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow. New York, 1994.

2. Соединения фтора: Синтез и применение / Под. ред. Н. Исикава. М., 1990.

3. *Рахимов А. И.* Химия и технология фторорганических соединений. М., 1986.

4. *Kiselyov A. S., Hojjat M., VanAken K., Strekowski L.* // Heterocycles. 1994. V. 37, № 2. P. 775–782.

5. Enantiocontrolled Synthesis of Fluoroorganic Compounds: Stereochemical Challenges and Biomedical Targets / Ed. by V. A. Soloshonok. Chichester, New York, 1999.

6. Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biomedical Application / Ed. by R. Filler, Y. Kobayashi, L. M. Yagupolskii. Amsterdam, 1993.

7. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства: Пособие для врачей: В 2 т. М., 2000. Т. 2. С. 343.

8. *Мельников Н. Н.* Пестициды. Химия, технология и применение. М., 1987.
9. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических соединений / Акад. наук БССР. Ин-т. физики; Бел. политех. ин-т; Под. ред. Б. И. Степанова. Мн., 1977.
10. *Ягупольский Л. М.* Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. Киев, 1988.
11. *McClinton M. A., McClinton D. A.* // Tetrahedron. 1992. V. 48, № 32. P. 6555–6666.
12. *Silvester M. J.* // Aldrichimica Acta. 1991. V. 24, № 2. P. 31–38.
13. *Сосновских В. Я., Овсянников И. С.* // Журн. орган. химии. 1993. Т. 29, № 2. С. 259–264.
14. *Сосновских В. Я.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2263–2265.
15. *Barkley L. B., Levine R.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73, № 10. P. 4625–4627.
16. *Тыворский В. И., Станишевский Л. С., Тищенко И. Г.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1978. № 3. С. 68–69.
17. *Watkins W. J., Robinson G. E., Hogan P. J., Smith D.* // Synth. Commun. 1994. V. 24, № 12. P. 1709–1713.
18. *Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Тыворский В. И.* / Вестн. Белорус. ун-та. 1977. № 2. С. 29–34.
19. *Тыворский В. И., Станишевский Л. С., Тищенко И. Г.* // Химия гетероцикл. соединений. 1978. № 7. С. 897–900.
20. *Tyvorskii V. I., Bobrov D. N., Kulinkovich O. G. et al.* // Tetrahedron. 1998. V. 54, № 12. P. 2819–2826.
21. *Бобров Д. Н.Ляхов., А. С., Говорова А. А., Тыворский В. И.* // Химия гетероцикл. соединений. 2000. № 8. С. 1028–1034.
22. *Пукин А. В., Бобров Д. Н., Тыворский В. И.* // Органическая химия Беларуси на рубеже XXI века: Тез. докл. 1-й Респ. конф. по органич. химии. Минск, 25–26 мая 1999 г. / Белгосуниверситет. Мн., 1999. С. 100.
23. *Cullen W. P., Donnelly D. M. X., Keenan A. K. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1975. № 17. P. 1671–1674.
24. *Тыворский В. И., Бобров Д. Н.* // Химия гетероцикл. соединений. 1998. № 6. С. 780.
25. *Tyvorskii V. I., Bobrov D. N., Kulinkovich O. G. et al.* // Tetrahedron. 2001. V. 57, № 10. P. 2051–2055.
26. *Tyvorskii V. I., Bobrov D. N., Kulinkovich O. G. et al.* // Tetrahedron. 2000. V. 56, № 37. P. 7313–7318.
27. *Tyvorskii V. I., Bobrov D. N.* Convenient syntheses of 2-perfluoroalkyl-4*H*-pyran-4-ones and their transformations into related pyridine derivatives // Intern. Memorial I. Postovsky Conf. on Organic Chemistry: Book of Abstr., Ekaterinburg, Russia, March 17–20 1998 / Ministry of General and Professional Education of Russia. Urals State Technical University. Russian Academy of Sciences. Institute of Organic Synthesis. Mendeleev Russian Chemical Society. Ekaterinburg, 1998. P. 136.
28. *Тыворский В. И., Бобров Д. Н.* // Химия гетероцикл. соединений. 1997. № 8. С. 1138–1139.
29. *Бобров Д. Н., Тыворский В. И.* // Органическая химия Беларуси на рубеже XXI века: Тез. докл. 1-й Респ. конф. по органич. химии. Минск, 25–26 мая 1999 г. / Белгосуниверситет. Мн., 1999. С. 33.
30. *Chevtchouk T. A., Isakov V. E., Kulinkovich O. G.* // Tetrahedron. 1999. V. 55, № 46. P. 13205–13210.
31. *Бобров Д. Н., Невар Н. М., Кулинкович О. Г. и др.* // 3-я Междунар. науч.-техн. конф. по квантовой электронике (КЭ–2000), Минск, 20–22 нояб. 2000 г.: Тез. докл. / Белгосуниверситет. НИИ ПФП им. А. Н. Севченко БГУ. Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований. IEEE LEOS. Мн., 2000. С. 73–74.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 547.796.1:620.193.94

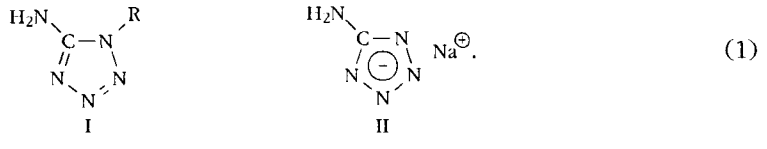
О. А. ИВАШКЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, П. Н. ГАПОНИК, А. И. БАЛАБАНОВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 5-АМИНОТЕТРАЗОЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

5-Аминотетразолы характеризуются уникальным сочетанием свойств – значительной термической устойчивостью [1–4] при высоких положительных значениях энтальпий образования [5] и максимальном для органических соединений содержании азота (82,3 % для тетразола и 84,0 % для 1,5-диаминотетразола). В связи с этим 5-аминотетразолы рассматриваются как перспективные материалы для генерирования газов, вспенивания полимеров, в качестве компонентов высокоэффективных твердых топлив и других горючих и термически деструктируемых систем [6, 7]. Поэтому исследование кинетики и механизма их термического разложения представляет большой интерес. Кроме того, поскольку 5-аминотетразолы проявляют склонность к изомеризации прототропного, кольчато-цепного и мезоионного типа [1, 2, 8], такое исследование имеет самостоятельный интерес для выявления и оценки роли структурных факторов в термопревращениях.

Ранее нами было изучено термическое разложение тетразола [9–11] и некоторых 5-аминотетразолов [1–3]. В настоящей работе представлены результаты сопоставительного исследования кинетики и механизма термического разложения ряда аминотетразолов, имеющих структуру, представленную на схеме (1), включая 5-аминотетразол (5-АТ, I, R = H), 1-метил-5-аминотетразол (МАТ, I, R = CH_3), 1,5-диаминотетразол (ДАТ, I, R = NH_2), поли-1-винил-5-аминотетразол (ПВАТ, гомополимер 1-винил-5-аминотетразола I, R = $CH{=}CH_2$) и натриевую соль 5-аминотетразола (НАТ, II), которая содержит тетразольный цикл в анионной форме.



II (1)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза и очистки 5-АТ, МАТ, ДАТ и ПВАТ описаны нами в работах [1–3]. НАТ получали взаимодействием эквимольных количеств 5-АТ и этилата

43. Зак. 2459.

натрия в сухом этаноле с последующим удалением растворителя в вакууме. Данные элементного анализа соответствуют составу CH_2N_5Na.

Термическое разложение аминотетразолов исследовали методами комплексного термического анализа с помощью дериватографа OD-102 (Paulic-Paulic-Erdey) в запаянных стальных тиглях, термогравиметрически (ТГ) и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в проточной атмосфере азота либо при повышенном давлении азота на приборе Du Pont, снабженном ячейками TG 951 и DSC 901, а также ячейкой EGA для анализа выделяющихся летучих продуктов, имеющих щелочную и кислую природу. Кроме того, термолиз аминотетразолов исследовали термоволюмометрически в стеклянных ампулах в атмосфере аргона при различных скоростях нагрева в диапазоне 0,63–40 К·мин$^{-1}$ с помощью прибора ДАГВ-70-2М [9].

Состав твердых продуктов термического разложения аминотетразолов исследовали методом FTIR на спектрометре Perkin-Elmer 2000 в таблетках с KBr. Идентификацию летучих и газообразных продуктов термолиза проводили с использованием хромато-масс-спектрометрии (GS 5890/MS 5970, Hewlett-Packard) и FTIR. Детальное описание методик отбора, подготовки и анализа образцов летучих и твердых продуктов термолиза 5-аминотетразолов на различных стадиях разложения представлено в работах [1–3].

Значения энергий активации термического разложения при различной степени превращения рассчитывали методом Озавы [12] из данных термоволюмометрического анализа (ТВА). Величины энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (A) были рассчитаны также с использованием метода инвариантных кинетических параметров (ИКП) [13]. Указанный метод основан на наличии линейной корреляции между $\lg A$ и E, рассчитанных из уравнения (2) при использовании различных кинетических функций $g(\alpha)$.

$$\lg[g(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 0,475\frac{E}{RT_0} - 2,315. \quad (2)$$

$$\lg A = aE + b. \quad (3)$$

Как было показано [13], параметры a и b в уравнении (3) при изменении скорости нагрева также обнаруживают линейную связь между собой. Указанные соотношения позволяют исключить влияние скорости нагрева и выбора кинетической функции на значения E и A [13]. Кроме уравнения Озавы, для расчета параметров a и b использовались также методы Коатса – Редферна [14] и Флинна [15]. Кинетическая функция $g(\alpha)$, описывающая термическое разложение каждого из аминотетразолов, выбиралась в соответствии со статистической процедурой, описанной в работе [16].

Квантовохимические расчеты значений полных энергий молекул проводили *ab initio* с использованием уровня теории MP2/6-31G** [17]. Энергии химических связей в различных изомерных формах 5-АТ рассчитывали в приближении MNDO [18]. *Оба метода позволяют корректно оценивать энергетические параметры производных* тетразола, в том числе относительную устойчивость различных изомерных форм [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Данные термогравиметрии свидетельствуют о том, что 5-АТ, ПВАТ и НАТ характеризуются двухстадийным разложением в температурном интервале 460–900 K, тогда как МАТ и ДАТ разлагаются практически в одну стадию при 470–620 K с последующей слабой потерей массы до температуры 870 K (рис. 1). Температур-

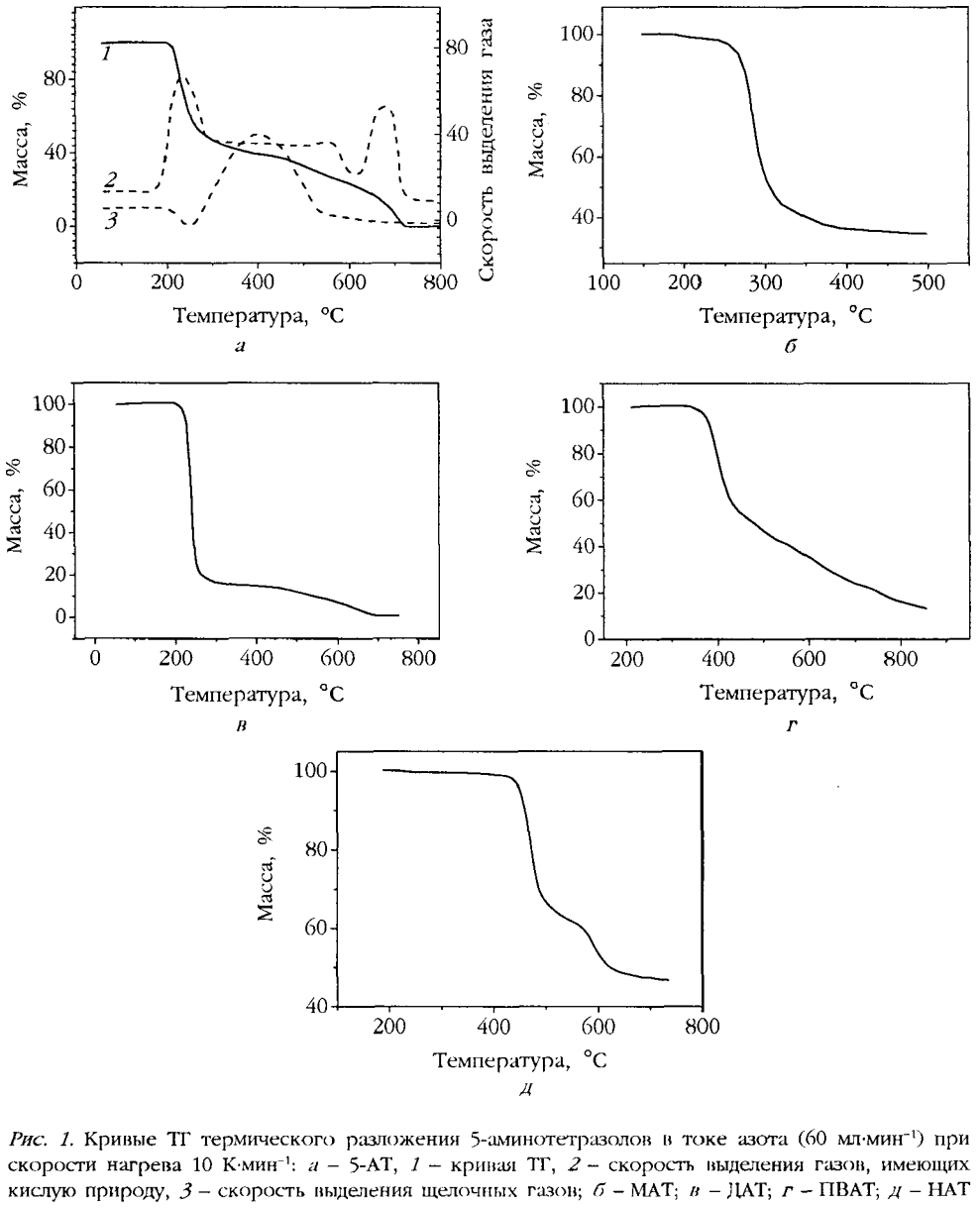


Рис. 1. Кривые ТГ термического разложения 5-аминотетразолов в токе азота (60 мл·мин$^{-1}$) при скорости нагрева 10 K·мин$^{-1}$: *а* – 5-АТ, *1* – кривая ТГ, *2* – скорость выделения газов, имеющих кислую природу, *3* – скорость выделения щелочных газов; *б* – МАТ; *в* – ДАТ; *г* – ПВАТ; *д* – НАТ

Таблица 1

Характеристические параметры первой стадии термического разложения 5-аминотетразолов

Соединение	$T_{пл}$, К (ДСК)	Температурный интервал разложения, К (ДСК)	$-\Delta H^{a)}_{разл}$, кДж·моль$^{-1}$ (ДСК)	Удельное газовыделение, см^3·г$^{-1}$ (ТВА)	Относительная потеря массы, % (ТГ)
5-АТ	478	480–610	8,5	130	50
МАТ	495	520–620	220	240	65
ДАТ	460	470–540	850	550	85
ПВАТ	–	493–615	70	250	40
НАТ	–	563–635	–	230	35

[a)] Скорость нагрева 10 К·мин$^{-1}$, давление азота 10 атм.

ные интервалы, теплоты разложения, удельное газовыделение и относительная потеря массы для первой стадии термического разложения 5-аминотетразолов представлены в табл. 1. Термолиз 5-АТ, МАТ И ДАТ начинается сразу после плавления субстратов. Этот процесс является экзотермическим, когда разложение проводится в запаянных сосудах либо при повышенном давлении, причем тепловые эффекты термолиза возрастают с увеличением давления [2]. В то же время в проточной атмосфере азота 5-АТ, МАТ и НАТ, несмотря на значительные положительные энтальпии образования ($\Delta H^0_{f\,(газ)}$ = 323,62 кДж/моль для 5-АТ и 302,26 ккал/моль для МАТ [5]), разлагаются эндотермически (рис. 2). Такое необычное поведение указанных соединений может быть обусловлено выделением при их разложении высокоэнергетичного ($\Delta H^0_{f\,(газ)}$ = 263,97 кДж/моль [21]) и легколетучего азотистого водорода (элиминирование из 5-АТ и МАТ) либо его смеси с азидом натрия (элиминирование из НАТ). Эти продукты при разложении в проточной атмосфере азота удаляются из зоны реакции, частично разлагаются с выделением тепла при повышенном давлении и претерпевают полную деструкцию при проведении процесса в запаянных сосудах. В противоположность 5-АТ, МАТ и ДАТ плавление образцов ПВАТ и НАТ наблюдается после начала термического разложения. Кривые ДСК для исследованных аминотетразолов представлены на рис. 2.

При термическом разложении 5-аминотетразолов образуется три типа продуктов – газообразные, летучие конденсированные и нелетучий твердый остаток. В табл. 2 суммированы данные по составу газообразных и летучих продуктов термолиза исследованных соединений. Во всех случаях среди продуктов идентифицированы азот, азотистый водород и аммиак.

Таблица 2

Состав газообразных и летучих продуктов термического разложения 5-аминотетразолов

Соединение	Газообразные продукты	Летучие продукты
5-АТ	N_2, HN_3, NH_3	NH_4N_3, меламин
МАТ	N_2, HN_3, NH_3, HCN, CH_3NH_2	NH_4N_3, $CH_3NH_2 \cdot HN_3$, триметилмеламин
ДАТ	N_2, HN_3, NH_3, HCN	NH_4N_3, 1,2,4-триазол
ПВАТ	N_2, HN_3, NH_3	NH_4N_3, меламин
НАТ	N_2, HN_3, NH_3	NH_4N_3, меламин

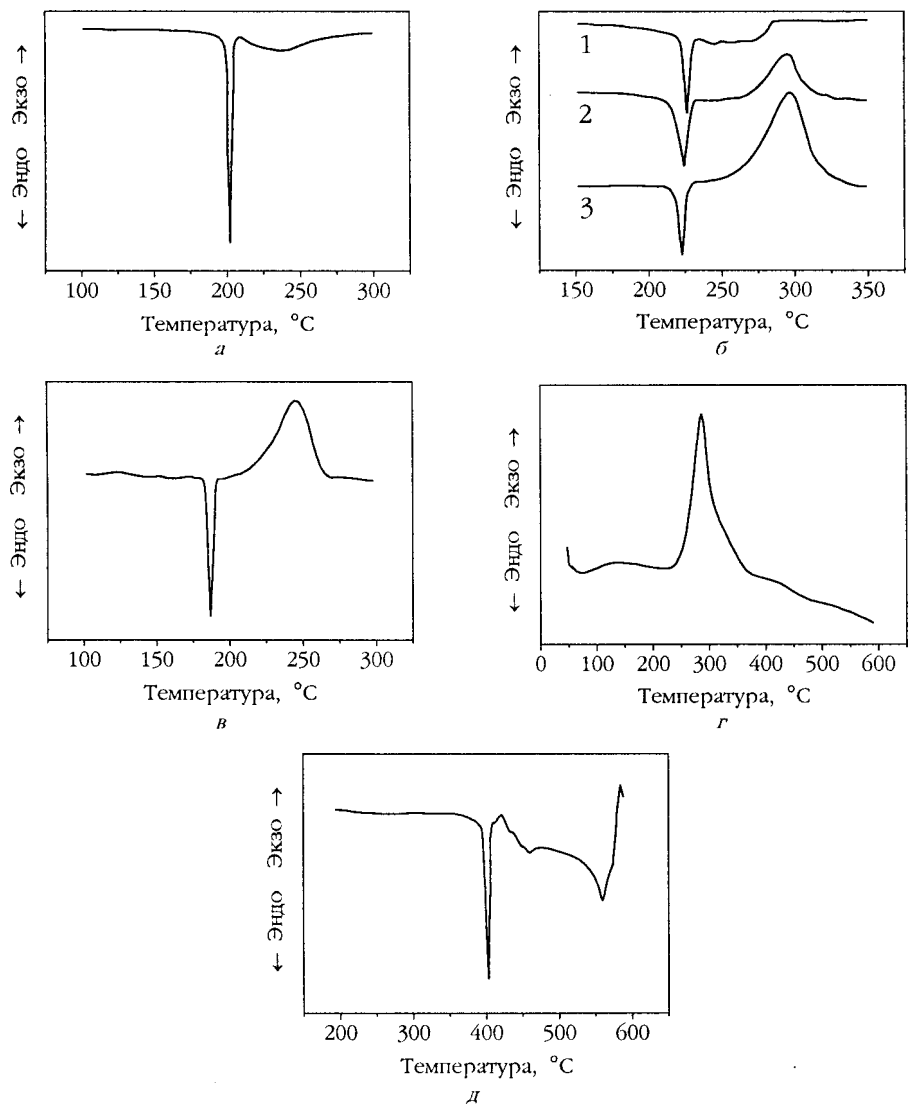


Рис. 2. Кривые ДСК термического разложения 5-аминотетразолов в токе азота (60 мл·мин$^{-1}$) при скорости нагрева 10 К·мин$^{-1}$: *а* – 5-АТ; *б* – МАТ, *1* – ток азота, 60 мл·мин$^{-1}$, *2* – давление азота, 4 МПа, *3* – капсулированные алюминиевые чашки; *в* – ДАТ; *г* – ПВАТ; *д* – НАТ

Разложение ДАТ сопровождается выделением дополнительно цианистого водорода, а термолиз МАТ – цианистого водорода и метиламина. Основными летучими конденсированными продуктами при термическом разложении 5-АТ, ПВАТ и НАТ являются меламин и азид аммония. Деструкция ДАТ сопровождается также образованием небольшого количества 1,2,4-триазола, тогда как МАТ разлагается с выделением, помимо меламина и азида аммония, триметилмеламина и азида триметиламмония (см. табл. 2). Согласно данным FTIR, твердые остатки разложения всех аминотетразолов содержат сшитые *симм*-триазиновые и *симм*-изотриазиновые структуры [1–3].

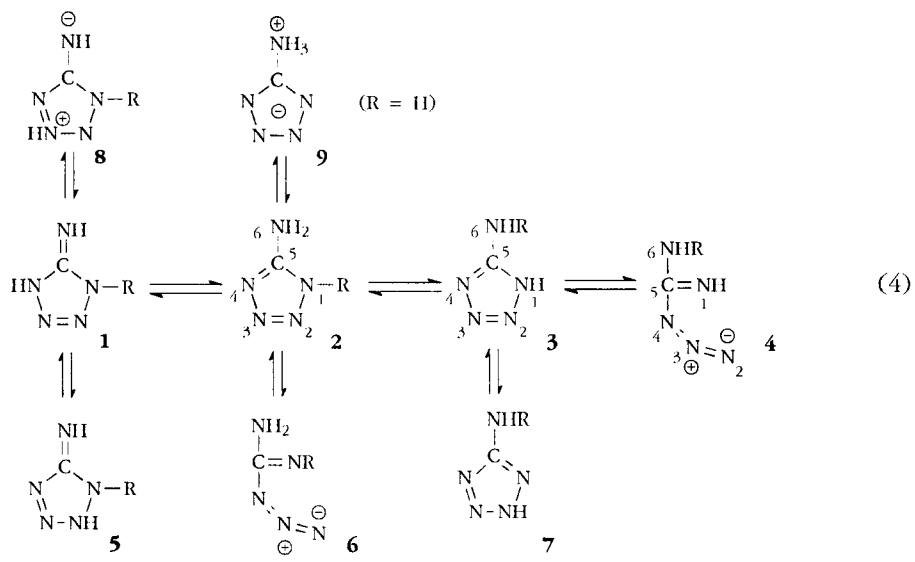
Данные по составу летучих продуктов разложения, имеющих кислую и щелочную природу, свидетельствуют о том, что выделение кислотных продуктов наблюдается на начальной стадии термолиза (в качестве примера на рис. 1, *а* представлены данные для 5-АТ). Согласно данным FTIR (полосы поглощения при 2155, 2125, 1165 и 1140 $см^{-1}$) и масс-спектрометрии, основным кислотным продуктом, выделяющимся при разложении 5-аминотетразолов, является азотистый водород. С другой стороны, выделение летучих продуктов, имеющих основную природу (аммиак, метиламин), начинается в конце первой стадии термического разложения [1–3].

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 5-АМИНОТЕТРАЗОЛОВ

5-Аминотетразолы с заместителями в положении «1» тетразольного цикла могут существовать в виде различных форм, определяемых изомеризацией прототропного, кольчато-цепного и мезоионного типа, а также миграцией заместителя в положение «5» цикла (схема (4)). Поэтому экспериментальные данные, подтверждающие или опровергающие наличие тех или иных изомерных форм 5-аминотетразолов в твердом состоянии, расплаве и растворах, имеют исключительно важное значение для понимания механизма термического разложения 5-аминотетразолов. Согласно литературным данным [22], наличие амино-иминной таутомерии **1↔2** (нумерация схемы (4)) для 5-АТ является дискуссионным. Так, исследование 5-АТ методом ИК-спектроскопии позволило авторам работ [23–26] на основании присутствия в спектрах полос поглощения экзоциклических C=N и C–N связей высказать предположение о том, что в твердом состоянии 5-АТ содержит как амино-форму **2,** так и имино-форму 1. С другой стороны, в работе [27] присутствие полосы поглощения $\nu_{C=N экзоцикл}$ в ИК-спектрах некоторых алкилзамещенных 5-аминотетразолов было интерпретировано наличием структур с разделением зарядов. В соответствии с данными ^{15}N CP/MAS ЯМР, кристаллический моногидрат 5-АТ существует в виде 1-Н-формы (**2**, R = H) с сильными водородными связями между атомами азота цикла и молекулами воды [8], тогда как в растворе диметилсульфоксида 5-АТ представляет собой преимущественно изомер **2** с быстрым обменом протона между атомами азота в положениях «1» и «4» цикла [28]. Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C замещенных 1-фенил-5-аминотетразолов и 1-замещенных фениламинотетразолов в $CDCl_3$ показывают, что химические сдвиги атома углерода тетразольного цикла и атома C_1 фенильного ядра соответствуют таковым для 5-амино-форм [29]. Существование 5-амино- и 5-алкиламинотетразолов в диметилсульфоксиде и спиртах в виде амино-форм установлено в работе [30].

Изомеризация МАТ в 5-метиламинотетразол (**2⇔3**, R = CH_3) при повышенных температурах исследована в работе [31]. Найдено, что содержание 5-метиламинотетразола в расплаве МАТ составляет 4,2 %. Обнаружена также изомеризация 5-амино-1-алкилиминотетразолов в 5-тетразолилгидразоны, протекающая при нагревании в растворах диметилсульфоксида или ксилола [32]. Наконец, прототропная 1-Н⇔2-Н изомерия **3⇔7** является типичной для N-незамещенных 5R-тетразолов, включая 5-АТ [30].

В связи с тем, что наиболее противоречивые точки зрения касаются амино-иминной таутомерии в 5-аминотетразолах, нами была предпринята попытка



(4)

идентификации имино-формы **1** и амино-формы **2** в 5-АТ при его термообработке в различных режимах [1]. Данные ИК-спектроскопии образцов кристаллического 5-АТ, подвергнутого дегидратации, испарению в вакууме и быстрой закалке на холодной поверхности, а также нагреванию до точки плавления и быстрому охлаждению, указывают на то, что обезвоженный 5-АТ представляет собой смесь амино- и имино-форм. Гидратация, нагревание образцов и их испарение приводят к росту содержания амино-формы. Об этом свидетельствуют взаимозависимые изменения относительных интенсивностей полос поглощения при 1680 $см^{-1}$ ($\nu_{C=N\ экзоцикл}$), 1264 $см^{-1}$ ($\nu_{C-N\ экзоцикл}$), 740–775 $см^{-1}$ (δ_{N-H}), 2510–3080 $см^{-1}$ ($\nu_{частично\ ионизир\ N-H}$) и 3280, 3380, 3485 $см^{-1}$ (ν_{N-H}) [1].

Нами выдвинута гипотеза о том, что экспериментальные данные по составу продуктов, образующихся на начальной стадии термического разложения 5-аминотетразолов, могут быть использованы в качестве критерия для оценки структуры исходных соединений. Данные по составу газообразных продуктов термолиза 5-аминотетразолов показывают, что во всех случаях разложение сопровождается выделением азотистого водорода HN_3 (см. табл. 2). Анализ структурных особенностей 5-аминотетразолов (схема (4)) позволяет полагать, что теоретически HN_3 может элиминироваться только при фрагментации изомеров, содержащих атом водорода при одном из атомов азота цикла (соединения **1, 3, 5, 7** и, возможно, мезоионная форма **8**). Это подтверждается наличием аналогий в процессах термического разложения и масс-спектрометрической фрагментации тетразолов [33], а также тем фактом, что производные тетразола, которые не содержат атом водорода при одном из атомов азота цикла, в том числе поли-1-винилтетразол [34], натриевая соль тетразола [35], поли-1-винил-5-фенилтетразол [3], 1,5-диметилтетразол и 1-фенилтетразол [36], разлагаются без выделения азотистого водорода независимо от условий проведения процесса. Принимая во внимание тот факт, что незамещенный тетразол и 1,5-замещенные тетразолы разлагаются при нагре-

вании с образованием соответствующих азидов **4** или **6** с последующим отщеплением молекулы азота и стабилизацией образующихся нитренов [9–11, 37, 38], можно полагать, что термолиз соединений **3** должен протекать преимущественно без выделения HN_3. Таким образом, наличие азотистого водорода среди продуктов, образующихся на начальной стадии термического разложения исследованных аминотетразолов, может свидетельствовать о том, что во всех случаях претерпевающий деструкцию субстрат содержит имино-формы. При этом необходимо подчеркнуть, что амино-имино-таутомерия в твердых 5-аминотетразолах изучена недостаточно и требует дальнейшего углубленного комплексного исследования.

Согласно квантовохимическим расчетам полных энергий различных изомерных форм 5-АТ, в газообразном состоянии термодинамически наиболее устойчивым является 2-Н-таутомер **7**, который несколько (на 19,14 кДж/моль) более стабилен, чем 1-Н-таутомер **2** (табл. 3). Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по относительной устойчивости N-замещенных тетразолов, свидетельствующими о более высокой стабильности 2-изомеров [19]. Имино-форма **1** менее устойчива, чем амино-формы **2 (7)** и азидо-формы **4 (6)**. Остальные изомеры характеризуются существенно большими значениями полных энергий молекул (см. табл. 3).

Для различных изомерных форм МАТ, в котором атом водорода в положении «1» цикла замещен метильной группой, разница в значениях полных энергий молекул не так велика (см. табл. 3). Как и в случае 5-АТ, наименее стабильным изомером МАТ является 1-метил-3Н-5-иминотетразол **5** и мезоионные формы **8, 9**.

Таблица 3

Полные энергии молекул и энергии химических связей в тетразольном цикле для различных изомерных форм 5-АТ и МАТ

Соединение[а]	Метод расчета							
	MP2/6-31G**		MNDO					
	Полная энергия	ΔE,	Энергии связей, эВ					
	$E_т$, а. с.	кДж·моль$^{-1}$	N_1–N_2	N_2–N_3	N_3–N_4	N_4–C_5	N_1–C_5	C_5–N_6
7, R = H	–312,7663122467	0,0	–17,3	–17,5	–21,7	–17,0	–20,6	–17,4
2, R = H	–312,7590132584	19,14 [б]	–17,0	–21,4	–17,8	–20,2	–18,2	–17,1
4,6, R = H	–312,7480744139	47,81 [б]	–	–32,0	–19,6	–16,0	–24,4	–16,0
1, R = H	–312,7362685938	78,76 [б]	–16,5	–22,8	–16,7	–17,7	–17,2	–24,1
8, R = H	–312,7192731092	123,31 [б]	–17,1	–19,9	–18,2	–15,8	–14,9	–24,1
9, R = H	–312,7104257716	146,50 [б]	–20,5	–18,0	–20,5	–18,0	–18,0	–16,1
5, R = H	–312,7051929754	160,22 [б]	–14,5	–15,1	–24,3	–14,5	–15,1	–24,9
2, R = CH_3	–351,9427086519	0,0						
7, R = CH_3	–351,9393182647	8,90 [в]						
3, R = CH_3	–351,9315824202	29,18 [в]						
6, R = CH_3	–351,9225967550	52,71 [в]						
4, R = CH_3	–351,9200091865	59,52 [в]						
1, R = CH_3	–351,9198370112	59,94 [в]						
8, R = CH_3	–351,9038836158	101,78 [в]						
9, R = CH_3	–351,8934100610	129,25 [в]						
5, R = CH_3	–351,8867288631	135,11 [в]						

[а] Нумерация соединений соответствует схеме (4).
[б] Относительно 2Н-5-аминотетразола **7** (R = H).
[в] Относительно 1-метил-5-аминотетразола **2** (R = CH_3).

Поскольку перенос протона в расплаве протекает быстрее, чем в газовой фазе [39], можно предположить, что в расплаве 5-АТ существует в виде изомерных форм **1**, **2(3)**, **4(6)** и **7** (схема (4), R = H), причем термодинамически наименее устойчивой является имино-форма **1** (см. табл. 3). В случае 1-замещенных 5-аминотетразолов возможно также присутствие изомерных форм **3** и **7** (схема (4), R = CH_3).

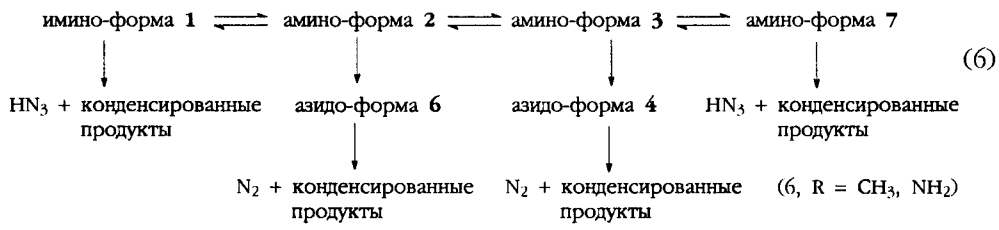
МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Квантовохимические расчеты энергий связей в различных изомерных формах 5-АТ показывают (см. табл. 3), что термодинамически наиболее вероятным путем фрагментация имино-формы **1** является отщепление молекулы HN_3, тогда как амино-форма **2** может достаточно легко трансформироваться в азидо-форму **4 (6)**, деструкция которой сопровождается отщеплением молекулы азота. Поскольку экспериментальные данные свидетельствуют о том, что дегидратированный 5-АТ содержит как амино-, так и имино-форму **1**, которая при нагревании частично трансформируется в амино-форму **2,** и, с другой стороны, HN_3 выделяется на начальной стадии термолиза, предполагаемая схема термического разложения 5-АТ может быть представлена следующим образом:



(5)

Поскольку 1-замещенные 5-аминотетразолы способны изомеризоваться в 5-аминозамещенные 1(2)-Н-тетразолы (**2⇔3⇔7**), которые, согласно квантовохимическим расчетам, являются относительно устойчивыми соединениями, общую схему термолиза МАТ и ДАТ можно представить следующим образом:



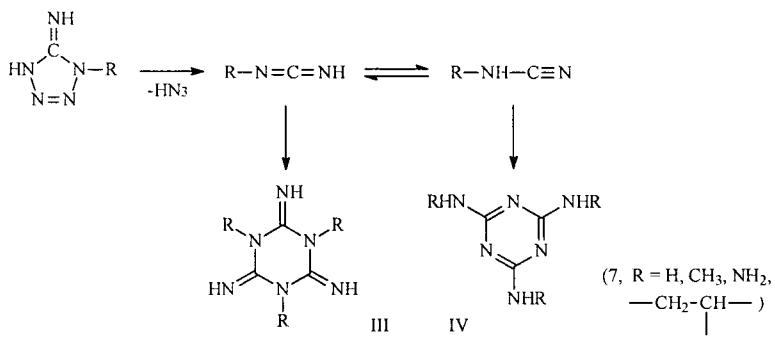
(6)

При этом, с учетом данных по относительной устойчивости амино-форм **2**, **3** и **7** МАТ (см. табл. 3), незначительное содержание 5-метиламинотетразола в расплаве МАТ [31] не дает оснований для вывода о том, что вклад амино-форм **3** и **7** в общую картину термолиза МАТ и ДАТ несуществен.

Данные по составу летучих и конденсированных продуктов термического разложения показывают, что 5-АТ, МАТ, ДАТ И ПВАТ разлагаются с выделением HN_3

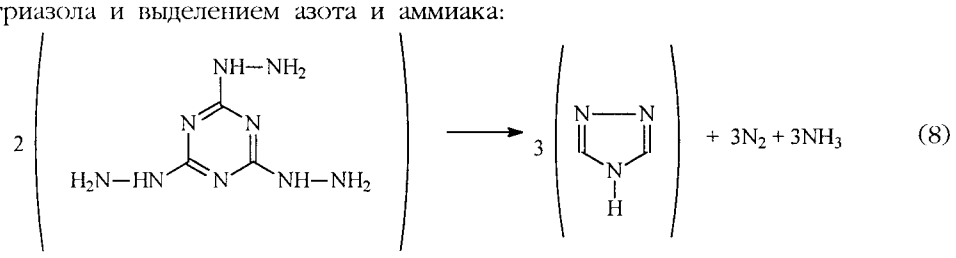
45. Зак. 2459.

и образованием монозамещенных карбодиимидов, которые являются неустойчивыми и в условиях разложения способны изомеризоваться в цианамиды [40] либо циклотримеризуются в *симм*-изотриазины. Образующиеся цианамиды, в свою очередь, могут циклотримеризоваться с образованием *симм*-триазинов [41]. Полученные данные позволяют полагать, что на начальной стадии термолизу подвергаются имино-формы 5-АТ, МАТ, ДАТ и ПВАТ:



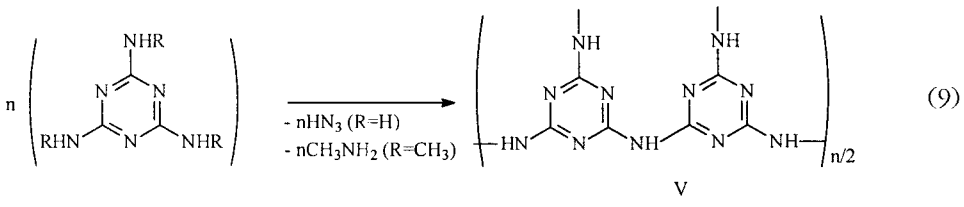
(7)

Среди конденсированных продуктов разложения 5-АТ и МАТ идентифицированы меламин (IV, R = H) и N′N′N′-триметилмеламин (IV, R = CH_3) соответственно (см. табл. 2). В противоположность 5-АТ и МАТ при термолизе ДАТ не образуется продукт тримеризации соответствующего цианамида – N′N′N′-триаминомеламин (IV, R = NH_2). Вместо него среди летучих конденсированных продуктов обнаружен 1,2,4-триазол. Вероятно, это обусловлено неустойчивостью N′N′N′-триаминомеламина в условиях термолиза [2] и его разложением с образованием 1,2,4-триазола и выделением азота и аммиака:



(8)

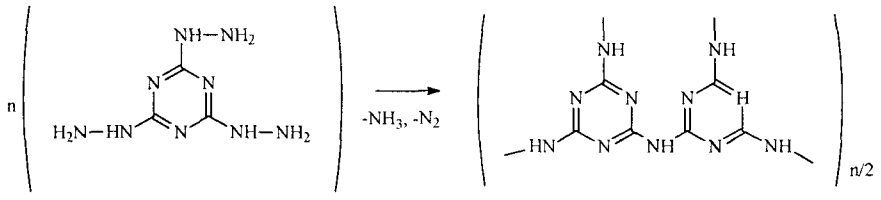
Некоторая часть образующихся при термолизе 5-АТ и МАТ меламина и N′N′N′-триметилмеламина в условиях эксперимента испаряется и обнаруживается на стенках охлаждаемой части сосудов, в которых проводится разложение, однако основная их доля подвергается конденсации с образованием сшитых *симм*-триазиновых структур (мелам, мелем и мелон) [42, 43], которые идентифицированы в твердом остатке разложения:



(9)

Процесс конденсации сопровождается элиминированием аммиака и метиламина соответственно, которые идентифицируются среди газообразных продуктов (см. табл. 2), причем их выделение начинается в конце первой стадии разложения (см. рис. 1, *а*). Выделяющиеся NH_3 и CH_3NH_2 взаимодействуют с азотистым водородом, элиминирующимся на первой стадии разложения, с образованием соответственно азидов аммония и метиламмония (см. табл. 2).

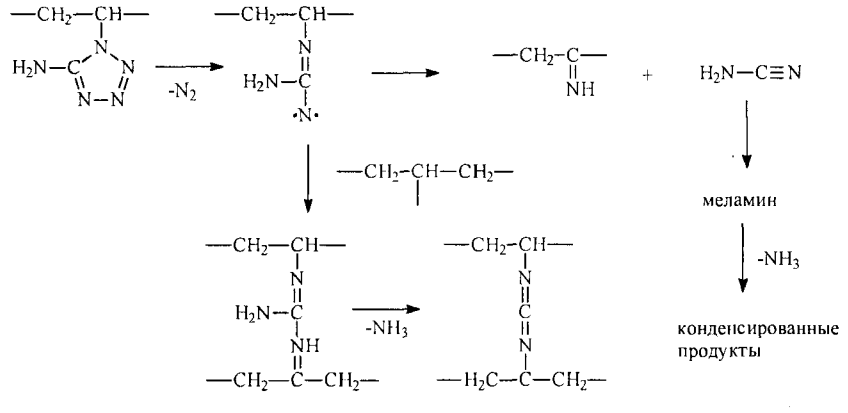
Среди продуктов, содержащихся в твердом остатке термолиза ДАТ, также обнаружены сшитые *симм*-триазиновые структуры V (схема (9)). Можно предположить, что разложение N′N′N′-триметилмеламина в соответствии со схемой (8) сопровождается его частичной конденсацией с выделением аммиака и азота:



(10)

Амино-формы **2** и **3** разлагаются через образование соответствующих азидоформ **4, 6** с последующим отщеплением от последних молекулы азота и образованием соответствующих нитренов, которые в случаях, когда R = CH_3, NH_2 подвергаются распаду с выделением газообразных продуктов (см. табл. 2). Присутствие HCN в газообразных продуктах и более высокое по сравнению с другими 5-аминотетразолами удельное газовыделение при термическом разложении МАТ и ДАТ (см. табл. 1), вероятно, обусловлено разложением соответствующих нитренов.

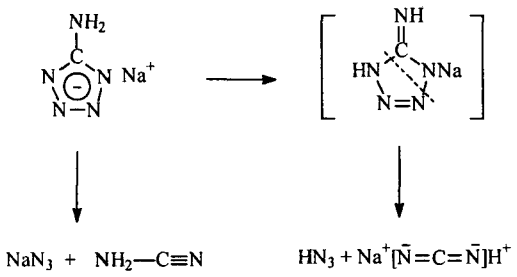
В твердом остатке, образующемся при термолизе ПВАТ, идентифицированы карбодиимидные и полиаминовые структуры, состав которых позволяет предположить, что разложение амино-формы ПВАТ протекает в соответствии со следующей схемой:



(11)

Следует отметить, что термолиз 5-аминотетразолов может осложниться процессами конденсации амино-форм неразложившегося субстрата с образующимися в ходе процесса *симм*-триазинами. Это приводит к образованию интермедиатов, которые при дальнейшем нагревании претерпевают деструкцию с выделением азота и образованим сшитых продуктов со структурой, подобной мелему и меламу [3].

НАТ характеризуется существенно более высокой термической устойчивостью, чем остальные исследованные 5-аминотетразолы (см. табл. 1). Это согласуется с данными по термостабильности других производных тетразола, содержащих тетразольный цикл в анионной форме, в частности, натриевых солях тетразола [35] и поли-5-винилтетразола [44] и, вероятно, обусловлено большей ароматичностью тетразолат-анионов по сравнению с соответствующими 5-замещенными тетразолами [45]. В противоположность другим 5-аминотетразолам НАТ разлагается с образованием на первой стадии азида натрия и цианамида. Вторичными реакциями являются разложение азида натрия с выделением азота [21] и циклотримеризация цианамида с образованием меламина и продуктов его конденсации. Подобный механизм наблюдается для первой стадии термического разложения натриевой соли поли-5-винилтетразола, приводящего к образованию азида натрия и полиакрилонитрила [44]. Образование при термолизе НАТ азотистого водорода (см. табл. 2) указывает на то, что в ходе процесса может иметь место перенос протона от амино-группы к атому азота в положениях «1» или «4» цикла. Образующийся интермедиат разлагается с выделением HN_3 и образованием термически стабильного гидроцианамида натрия, который фиксируется среди конечных продуктов разложения НАТ (схема (12)):



(12)

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Все исследованные 5-аминотетразолы характеризуются сложными зависимостями эффективной энергии активации от степени превращения $E(\alpha)$ (рис. 3). Это свидетельствует о том, что термическое разложение 5-аминотетразолов является сложным процессом, включающим одновременное протекание, по меньшей мере, нескольких химических реакций, вклад которых в общую картину термолиза может изменяться в ходе процесса. По форме зависимости $E(\alpha)$ исследованные соединения можно условно разделить на две группы. Первая включает 5-АТ, МАТ и ДАТ, которые характеризуются ниспадающей зависимостью энергии активации от степени превращения, тогда как зависимости $E(\alpha)$ относящихся ко второй группе НАТ и ПВАТ имеют максимум (см. рис. 3). Известно, что ниспадающая зависимость $E(\alpha)$ характерна для сложных процессов с обратимой стадией [46]. Можно предположить, что в случае 5-АТ, МАТ и ДАТ обратимой химической реакцией, протекающей при термическом разложении, является таутомерный переход между амино- и имино-формами (**1**⇔**2**). В случае 5-АТ такой обратимой стадией может быть также изомеризация 1-Н-формы в 2-Н-форму (**3**⇔**7**, R = H). С другой стороны, зависимость энергии активации от степени превращения,

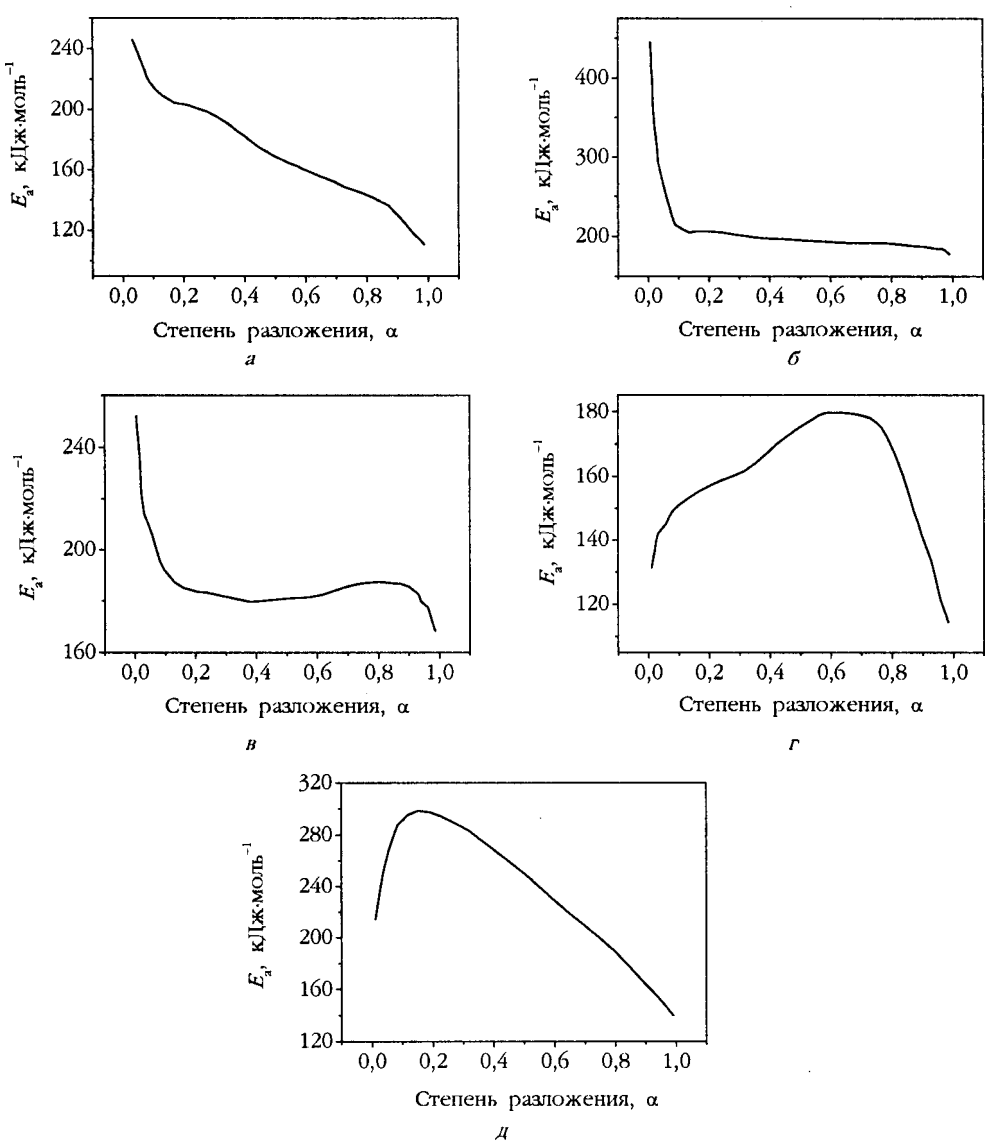


Рис. 3. Зависимости энергии активации термического разложения 5-аминотетразолов от степени разложения: *а* – 5-АТ; *б* – МАТ; *в* – ДАТ; *г* – ПВАТ; *д* – НАТ

характеризующаяся максимумом, используется для описания процессов термического разложения, включающих несколько конкурирующих реакций [47]. Поскольку разложение НАТ и ПВАТ начинается без плавления, обратимые переходы между различными изомерными формами затруднены и доминирующими процессами на начальной стадии, по-видимому, являются конкурирующие реакции разложения соответствующих амино- и имино-форм.

Можно полагать, что для 5-АТ участки зависимости $E(\alpha)$ с $E_a \sim 200$ кДж/моль $(0{,}1 < \alpha < 0{,}2)$ и $E_a \sim 150$ кДж/моль $(0{,}5 < \alpha < 0{,}8)$ соответствуют двум различным

механизмам разложения (рис. 3, *а*) – элиминированию азотистого водорода из имино-формы и выделению азота из амино-формы соответственно. Это предположение основывается на данных по составу продуктов разложения, указывающих на то, что на начальной стадии термолиза 5-АТ разложению подвергается преимущественно имино-форма **1**, являющаяся наименеее стабильной, а также на том факте, что энергия активации термолиза поли-1-винилтетразола, разлагающегося исключительно с выделением азота, составляет 145 кДж/моль [33], что практически совпадает с величиной E_a термического разложения 5-АТ при $0,5 < \alpha < 0,8$. Дальнейшее изменение энергии активации при $\alpha > 0,9$ обусловлено, вероятно, вторичными процессами конденсации в твердом остатке.

Можно предположить, что участки кривых $E(\alpha)$ со значениями эффективной энергии активации $E_a \sim 200$ (рис. 3, *б*) и $E_a \sim 180$ кДж/моль (рис. 3, *в*). соответствуют разложению имино-форм МАТ и ДАТ. Как можно было ожидать, энергия активации разложения НАТ существенно выше, чем у других исследованных 5-аминотетразолов, и составляет ~ 300 кДж/моль (рис. 3, *е*), что обусловлено более высокой термической устойчивостью НАТ (см. табл. 1).

Значения инвариантных кинетических параметров и статистически выбранные кинетические функции для термического разложения 5-аминотетразолов представлены в табл. 4. Разложение всех исследованных соединений, кроме МАТ, имеет первый порядок, причем величины E и $\lg A$, рассчитанные методами Озавы, Флинна и Коатса–Редферна, близки между собой (табл. 4). Значения E и $\lg A$ соответствуют максимальной скорости термического разложения и могут быть использованы для расчета скорости горения 5-аминотетразолов.

Таблица 4

Инвариантные кинетические параметры и кинетические функции для первой стадии термического разложения 5-аминотетразолов

Соединение	Метод расчета	E, кДж·моль$^{-1}$	$\lg A$, A : с$^{-1}$	$f(\alpha)$
5-АТ	Озавы	147±10	13,1±1,0	$1-\alpha$
	Флинна	153±10	13,7±1,0	
	Коатса–Редферна	136±13	11,8±1,4	
МАТ	Озавы	178±4	14,8±0,4	$-(1-\alpha)\lvert-\ln(1-\alpha)\rvert^{1/3}$
	Флинна	169±7	13,9±0,6	
	Коатса–Редферна	179±6	14,8±0,5	
ДАТ	Озавы	175±7	15,9±0,7	$1-\alpha$
	Флинна	183±9	16,6±0,9	
	Коатса–Редферна	181±6	16,4±0,6	
НВАТ	Озавы	164±8	13,2±0,8	$1-\alpha$
	Флинна	172±10	13,9±0,8	
	Коатса–Редферна	175±6	14,1±0,7	
НАТ	Озавы	189±3	14,3±0,3	$1-\alpha$
	Флинна	199±4	15,1±0,3	
	Коатса–Редферна	168±6	12,3±0,5	

В целом данные по кинетике термического разложения 5-аминотетразолов хорошо согласуются с механизмом их фрагментации, предлагаемом на основании данных по составу продуктов термолиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Levchik S. V., Ivashkevich O. A., Balabanovich A. I. et al.* // Thermochim. Acta. 1992. V. 207. P. 115–131.
2. *Levchik S. V., Balabanovich A. I., Ivashkevich O. A. et al.* // Thermochim. Acta. 1993. V. 225. P. 53–63.
3. *Levchik S. V., Balabanovich A. I., Ivashkevich O. A. et al.* // Polymer Degrad. Stability. 1995. V. 47. P. 333–338.
4. *Gao A., Oyumi Y., Brill T. B.* // Combustion and Flame. 1991. V. 83. P. 345–352.
5. *Козыро А. А., Симирский В. В., Красулин А. П. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 3. С. 656–661.
6. *Lund G. K., Blau R. G.* (Thiokol Co.). US Pat. 5500059 (1996).
7. *Ramaswamy C. P., Grzelczyk C.* (Breed Automotive Technology). US Pat. 5661261 (1997).
8. *Komicski W., Stefaniak L., Wiench J. W.* // Polish J. Chem. 1995. V. 69. P. 74–79.
9. *Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A., Printsev G. V. et al.* // Thermochim. Acta. 1989. V. 145. P. 195–202.
10. *Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I., Luytsko V. A.* // Thermochim. Acta. 1990 V. 165. P. 17–22.
11. *Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A., Printsev G. V. et al.* // Thermochim. Acta. 1990. V. 171. P. 207–213.
12. *Ozawa T.* // Bull. Soc. Chem. Jpn. 1965. V. 38. P. 1881–1886.
13. *Lesnikovich A. I., Levchik S. V.* // J. Therm. Anal. 1983. V. 27. P. 89–95.
14. *Coats A. V., Redfern J. P.* // Nature. 1964. V. 201 P. 68–69.
15. *Flynn J. H.* // J. Therm. Anal. 1983. V. 27. P 95–102.
16. *Bourbigot S., Delobel R., Le Bras M., Normand D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 90. P. 1909.
17. *Frisch M. J., Head-Gordon M., Pople J. A.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 166. P. 275.
18. *Dewar M. J. S., Thiel W.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899–4908.
19. *Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Виталий Э., Матулис Вадим Э.* // Журн. общ. химии. 2001 (в печати).
20. *Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Koren A. O. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 1992. V. 43. P. 813–826.
21. *Багал Л. И.* Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М., 1975.
22. *Katritzky A. R., Rees C. W., Scriven E. F. V.* Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. V. 4. Pergamon, 1996. P. 622–678.
23. *Jonassen H. R., Pankert T., Henry R. A.* // Appl. Spectrosc. 1967. V. 21. P 89–91.
24. *Nelson J. H., Baglin F. G.* // Spectrosc. Lett. 1972. V. 5. P. 101–103.
25. *Бармин М. И., Караулова И. Б., Гребенкин А. Н. и др.* Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы. № 64хп–85Деп. РЖХим. 1985. 11Б1376. Деп.
26. *Бармин М. И., Громова С. А., Касатикова Е. Л. и др.* // Журн. орг. химии. 1992. Т. 28. С. 1767–1768.
27. *Murphy D. B., Picard J. P.* // J. Org. Chem. 1954. V. 19. P. 1807–1809.
28. *Bocian W., Jaźwinsky J. J., Koźminsky W. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1994. P. 1327–1331.
29. *Goljer L., Svetnik J., Hrusovsky J.* // Monatsh. Chem. 1983. V. 114. P. 65–69.
30. *Butler R. N.* // Adv. Heterocycl. Chem. 1977. V. 21. P. 323–435.
31. *Henry R. A., Finnegan W. G., Lieber E. L.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 88–93.
32. Moderhack D., Goos K.-H., Preu L. // Chem. Ber. 1990. Bd. 123. S. 1575–1577.
33. *Шурухин Ю. В., Клюев Н. А., Грандберг И. И.* // Химия гетероцикл. соединений. 1985. № 6. С. 723–741.

34. *Lesnikovich A. I., Levchik S. V., Ivashkevich O. A. et al.* // Thermochim. Acta. 1993. V. 215. P. 303–313.

35. *Ivashkevich O. A., Lesnikovich A. I., Printsev G. V. et al.* // Thermochim. Acta. 1991. V. 183. P. 193–202.

36. *Wu J. Z., Chen J. M., Ito M. et al.* // Kayaku Gakkaishi. 1994. V. 55, № 5. P. 188–193.

37. *Lesnikovich A. I., Levchik S. V., Balabanovich A. I. et al.* // Thermochim. Acta. 1992. V. 200. P. 427–441.

38. *Прокудин В. Г., Поплавский В. С., Островский В. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2216–2219.

39. *Burshtein K. Ya., Isaev A. N.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1985. V. 133. P 263–267.

40. *Kurrer F., Douraghi-Zadeh K.* // Chem. Rev. 1967. V. 67. P. 107.

41. *Панкратов В. А., Чеснокова А. Е.* // Успехи химии. 1989. Т. 58, вып. 9. С. 1528–1548.

42. *Costa L., Camino G.* // J. Therm. Anal. 1988. V. 34. P. 423–428.

43. *Williams G. K., Palopoli S., Brill T. B.* // Combustion and Flame. 1994. V. 98, № 3. P. 197–204.

44. *Ивашкевич О. А., Левчик С. В., Гапоник П. Н., Красицкий В. А.* // Докл. НАН Беларуси. 1994. Т. 38, № 2. С. 59–62.

45. *Островский В. А., Ерусалимский Г. Б., Щербинин М. Б.* // Журн. органич. химии. 1995. Т. 31, вып. 9. С. 1422–1431.

46. *Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I.* // Thermochim. Acta. 1988. V. 128. P. 69–75.

47. *Vyazovkin S. V., Goryachko V. I., Lesnikovich A. I.* // Thermochim. Acta. 1992. V. 197. P. 41–45.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 547.796.1

П. Н. ГАПОНИК, О. А. ИВАШКЕВИЧ

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАЗОЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес к N-замещенным тетразолам (N-ЗТ) обусловлен прежде всего тем, что на основе 1-моно-, 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов создан целый ряд высокоэффективных лекарственных препаратов – антибиотиков цефалоспоринового ряда, гипохолестериновых, антигипертензивных и противовирусных средств, в том числе ингибиторов ферментов ВИЧ/СПИД. Кроме того, различные N-ЗТ перспективны в качестве аналитических реагентов, радиопротекторов, гербицидов, компонентов смесевых топлив, пиротехнических, взрывчатых и газогенерирующих составов, имеют исключительно важное значение в синтетической химии при получении различных классов соединений. С другой стороны, оригинальные свойства тетразольного цикла, связанные с его частичной ароматичностью и достаточно высокой стабильностью при наличии четырех гетероатомов (в том числе «пиридинового» и «пиррольного» типов), а также экстремальными в ряду азолов физико-химическими характеристиками, привлекают внимание к N-ЗТ как к объектам фундаментальных исследований, направленных на выявление взаимосвязей в рамках общей проблемы «структура – реакционная способность – свойства» не только в ряду самих тетразолов, но и в более общих рядах с участием азолов, азинов и других азотсодержащих гетероциклов, имеющих важное значение в биохимии, фармакологии, промышленности и сельском хозяйстве. Однако широкое применение N-ЗТ невозможно из-за отсутствия надежных данных об их строении и физико-химических свойствах. Имеющиеся в литературе многочисленные сведения, характеризующие те или иные свойства N-ЗТ, носят отрывочный характер, так как получены на единичных объектах и с использованием трудносопоставимых условий и методик. Систематическим исследованиям препятствуют как ограниченная доступность многих N-ЗТ, так и ряд их специфических свойств (энергоемкость, ограниченная растворимость, небольшая устойчивость карбаниона и т. п.), требующих преодоления значительных экспериментальных трудностей. Поэтому в последнее время в химии тетразолов все чаще в качестве одного из физико-химических методов исследования используют полуэмпирические и неэмпирические квантовохимические расчеты, позволяющие рассчитывать многие характеристики веществ, а также получать недоступную для

эксперимента информацию о геометрии и электронной структуре переходных состояний [1–3].

В настоящей работе обобщены имеющиеся в литературе и полученные под нашим руководством данные экспериментальных (ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C и ^{15}N) и теоретических (MNDO, AM1, PM3, *ab initio*) исследований электронного и геометрического строения, дипольных моментов, энергетических характеристик (энтальпии образования, энергии протонирования и депротонирования) и других свойств широкого круга N-ЗТ, без изучения которых невозможно дальнейшее успешное развитие химии тетразолов.

Целью исследования, кроме того, было выполнение сопоставительного анализа применимости различных квантовохимических методов для корректной оценки указанных выше характеристик N-ЗТ. Основное внимание уделялось поиску количественных взаимосвязей между расчетными и экспериментальными параметрами N-ЗТ, позволяющих интерпретировать имеющиеся результаты и прогнозировать свойства и реакционную способность этих соединений.

Дополнительным стимулом к постановке и проведению настоящего исследования явилось то, что в НИИ ФХП БГУ в последние годы разработаны эффективные методы синтеза N-ЗТ, благодаря чему многие ряды соединений этого типа стали доступными [4].

1. КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

В связи с развитием вычислительной техники в последние годы все большее распространение получают неэмпирические (*ab initio*) методы. Однако для решения многих задач и исследования реакционных серий предпочтительно использование полуэмпирических методов, требующих значительно меньших затрат машинного времени. Любой квантовохимический метод использует достаточно много приближений, и часто лучше обоснованные с теоретической точки зрения методы при применении к тому или иному классу соединений (или решении определенной задачи) дают худшие результаты, чем более грубые модели с удачно подобранными параметрами. Поэтому выяснить применимость метода в определенных целях можно лишь на основе численного эксперимента. Основная часть опубликованных ранее работ посвящена исследованию широких рядов незамещенных азолов или азинов, в которых соединения тетразола (чаще всего 1- и 2Н-тетразолы) рассматриваются как частные объекты [5–13]. N-Замещенные тетразолы исследованы мало. Кроме того, большинство расчетных данных получено методами CNDO, CNDO/2 и INDO [14–22], которые в настоящее время практически не используются.

В последние годы с использованием различных методов рассчитано электронное строение С- и N-винилтетразолов (CNDO/S, MNDO) [23, 24], энтальпии образования и дипольные моменты некоторых 1,5- и 2,5-замещенных тетразолов (MNDO) [25], переходные состояния при трансформации N-ацетилтетразолов в 1,3,4-оксадиазолы (PM3, MNDO, AM1, STO-3G, 3-21G) [26], энергии протонирования 1- и 2-метилтетразолов (6-31G) [27]. Ряд полученных результатов использован

для обсуждения региоспецифичности реакций металлирования и алкилирования [25, 28], а также термораспада [29] 1,5- и 2,5-замещенных тетразолов (MNDO); перегруппировки Димрота в 1R-5-аминотетразолах (STO-3G, 4-31G) [30]; превращения 1,3-дизамещенных солей тетразолия в 1,4-изомеры (MNDO) [31]; выработки комплексного подхода к квантовохимическому моделированию фрагментации гетероциклов (MNDO) [32], анализа дипольных моментов и таутомерии тетразола (4-31G) [33]; интерпретации УФ-(CNDO/S) и фотоэлектронных (MNDO) спектров 5-замещенных 1,4-диметилтетразолинов [34]; ЯМР ^{15}N 1- и 2-метилтетразолов (CNDO/S-SOS) [35]; фотоэлектронных спектров и термораспада 1-(2-гидроксиэтил)-5-(2-гидроксиэтилтио)тетразола и ряда 1,4-замещенных тетразолин-5-онов и -тионов (PM3, DFT) [36]; фотоэлектронных спектров некоторых биядерных тетразолов (MNDO) [37]. Сравнительный анализ рентгеноструктурных данных и полученных расчетным путем опубликован для 1-метилтетразола (MP2/TZPV) [38] и 1-Me(Ph)-5-тиотетразолат анионов (6-31G*//3-21G*) [39]. С использованием различных уровней теории метода *ab initio* недавно исследованы кольчато-цепная изомеризация [40], термическая устойчивость [41], теплоты образования [42], некоторые структурные и термодинамические характеристики [43] различных производных тетразола.

Необходимо, однако, отметить, что в связи с применением различных расчетных методов опубликованные данные трудносопоставимы и не могут быть использованы для установления корреляций между экспериментальными и теоретически рассчитанными характеристиками производных тетразола. Более того, основная часть работ посвящена исследованию узкого круга объектов. К моменту постановки настоящего исследования в литературе не имелось публикаций, посвященных теоретическому рассмотрению рядов N-замещенных тетразолов, а некоторые типы соединений, например винилтетразолы, вообще не изучались. В настоящей работе использованы квантовохимические расчеты, выполненные современными полуэмпирическими и неэмпирическими методами с помощью пакетов программ MOPAC 6.0, HONDO 5.0 и GAMESS 99 с полной оптимизацией геометрической структуры исследуемых соединений. Особенности расчетных процедур описаны в работах [44–47].

1.1. ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Одной из важнейших фундаментальных характеристик энергоемких соединений является энтальпия образования. Однако число производных тетразола, для которых экспериментально определены значения ΔH_f^0, невелико, что связано в основном со сложностью и трудоемкостью этих работ. Исследовано немногим более двух десятков N-замещенных тетразолов, данные же для энтальпий образования в газовой фазе имеются лишь для 13 соединений этого ряда, большая часть которых получена в лаборатории термодинамики органических веществ НИИ ФХП Белгосуниверситета при выполнении совместных работ.

Анализ полученных данных (табл. 1) показывает, что наблюдается систематическое занижение (MNDO) или завышение (AM1, PM3) значений ΔH_f^0 (газ) по сравнению с полученными экспериментально. Однако имеются достаточно надежные корреляционные связи между расчетными и экспериментальными данными, которые для различных серий замещенных тетразолов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные значения энтальпий образования производных тетразола 1(2)R,5R^1-CN_4, кДж·моль$^{-1}$

R и его положение в цикле	R^1	Расчетные данные			Экспериментальные данные	
		MNDO	AM1	PM3	$\Delta H°_f$ (конденс.)	$\Delta H°_f$ (газ)
1	2	3	4	5	6	7
H(1)	H	225,8	458,8	360,9	237,1±0,9 [48]	327,2±1,8 [48]
H(2)	H	243,8	473,8	369,7		
Me(1)	H	210,0	476,8	352,7	234,7±0,5 [48]	322,9±2,0 [48]
Me(2)	H	222,7	494,8	361,7	281,6±0,6 [48]	328,4±0,7 [48]
H(1)	Me	173,1	419,9	317,0	184,4±2,6 [48]	280,7±2,6 [48]
Me(1)	Me	161,4	439,1	309,5	186,1±2,7 [48]	273,2±2,9 [48]
Me(2)	Me	169,8	458,7	320,3	202,5±2,9 [48]	251,2±2,9 [48]
Et(1)	H	185,2	448,6	326,5		
Et(2)	H	197,8	466,5	336,2		
t-Bu(1)	H	188,7	425,1	280,6		
t-Bu(2)	H	200,0	220,9	292,3		
H(1)	CH_2=CH	271,8	522,3	421,1	289,9±1,0 [49]	386,0±1,7 [49]
Me(1)	CH_2=CH	260,9	542,4	414,9	306,5±2,3 [49]	380,6±2,4 [49]
Me(2)	CH_2=CH	271,4	562,5	426,6	302,2±1,3 [49]	353,7±1,8 [49]
Et(2)	CH_2=CH		534,5	401,5	266,3±2,4 [50]	
i-Pr(2)	CH_2=CH	235,4	516,5	377,2	231,0±2,5 [49]	280,7±2,6 [49]
i-Bu(2)	CH_2=CH	227,1	508,5	357,6	204,0±2,4 [49]	254,2±2,8 [49]
H(1)	NH_2	215,3	459,2	352,1	207,8±2,3 [48]	323,8±2,6 [48]
Me(1)	NH_2	202,4	476,7	284,6	182,2±4,5 [48]	302,4±4,8 [48]
Me(2)	NH_2	212,4	498,9	302,1	206,8±2,6 [48]	298,8±2,8 [48]
Ph(1)	H	343,4	617,9	482,0	344,6 [51]	448,4 [51]
Ph(2)	H	385,5	638,3	492,6		
H	Ph	308,2	560,0	458,3	298,5 [51]	413,2 [51]
Ph(1)	Ph	437,9	731,4	589,7	415,9±2,2 [52]	537,4±4,7 [52]
Ph(2)	Ph	449,1	743,1	594,3	395,3±2,1 [52]	515,0±4,7 [52]
Me(1)	Ph	302,3	582,6	451,7	292,4±1,3 [52]	
Me(2)	Ph	313,2	599,7	463,4		
Ph(1)	Me	300,7	583,8	439,5	289,5±2,0 [52]	
Ph(2)	Me	308,6	602,2	451,2	274,8±2,5 [52]	
CH_2=CH(1)	H	309,4	571,7	445,9		
CH_2=CH(2)	H	323,2	593,7	455,5		
CH_2=CH(1)	Me	260,1	534,0			
CH_2=CH(1)	NH_2	302,3			309,1±0,5[a)]	
CH_2=CH(1)	Ph	396,0	678,7			
CH_2CF_3(1)	H	–398,6	–176,8	–289,0		
CH_2CF_3(2)	H	–387,1	–160,9	–279,4		

[a)] Неопубликованные данные, полученные Н. Н. Горошко (Белгосуниверситет).

Высокие коэффициенты корреляции в уравнениях при n = 11 в случае методов MNDO и PM3 (r = 0,994 и 0,983 соответственно), а также тот факт, что указанным зависимостям подчиняются производные тетразола с заместителями различной природы (алкил, винил, NH_2, Ph), позволяют полагать, что они могут быть использованы для количественной оценки энтальпий образования 1-, 5- и 1,5-замещенных тетразолов (рис. 1).

Включение в серию всех 18 тетразолов, для которых имеются экспериментальные данные (табл. 1), понижает коэффициент корреляции и, по-видимому, только метод MNDO (r = 0,958) может быть достаточно корректно использован для

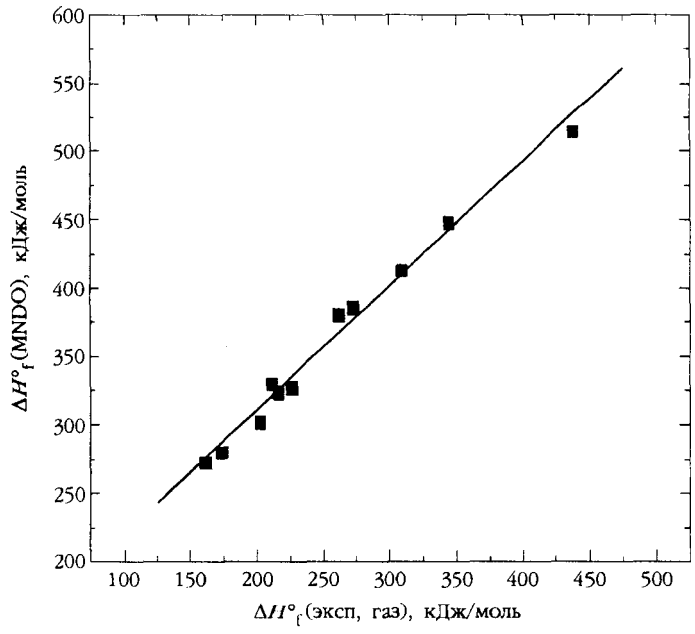


Рис. 1. Корреляция между экспериментальными и рассчитанными методом MNDO энтальпиями образования 1-, 5- и 1,5-замещенных тетразолов

оценки энтальпий образования различных производных тетра-зола. Для расчетов методами PM3 и AM1 коэффициенты корреляции ниже и равны 0,942 и 0,914 соответственно. Существенное снижение r обусловлено тем, что все использованные методы неточно оценивают энтальпии образования 2R-5-винилтетразолов с разветвленными заместителями (R = *i*-Pr, *t*-Bu). Без учета этих соединений коэффициенты корреляции для расчетов методами MNDO и PM3 достаточно высоки – 0,989 и 0,974 соответственно (см. табл. 2). Таким образом, полученные зависимости, особенно в случае MNDO, пригодны для оценки энтальпий образования замещенных тетразолов, не содержащих разветвленных алкильных заместителей.

Расчетные данные, полученные полуэмпирическими методами, показывают несколько более высокую термодинамическую устойчивость 1-монозамещенных тет-

Таблица 2

Параметры уравнений $y = bx + a$, связывающих экспериментальные значения теплот образования замещенных тетразолов в газовой фазе с теоретически рассчитанными

Тетразолы (см. табл.1)	Метод расчета	*b*	*a*	*r*	*s*	*n*
1-, 5- и 1,5-замещенные	MNDO	0,914	127,7	0,994	8,96	11
	AM1	0,800	–53,9	0,976	17,4	11
	PM3	0,822	36,8	0,983	14,7	11
Все соединения	MNDO	0,972	100,2	0,958	25,0	18
	AM1	0,846	–97,2	0,914	35,2	18
	PM3	0,877	3,68	0,942	28,8	18
Без учета тетразолов с R = *i*-Pr, *t*-Bu	MNDO	0,945	114,6	0,989	12,6	16
	AM1	0,829	–79,7	0,957	25,2	16
	PM3	0,851	21,2	0,974	19,8	16

разолов по сравнению с соответствующими 2-изомерами, что согласуется с экспериментальными данными для 1- и 2-метилтетразолов (см. табл. 1). Однако в случае дизамещенных тетразолов данные эксперимента свидетельствуют о большей энергетической устойчивости 2,5-изомеров. Например, в случае диметил- и дифенилтетразолов, а также 1- и 2-метил-5-винилтетразолов энтальпии изомеризации 1,5-дизамещенных тетразолов в соответствующие 2,5-изомеры в газовой фазе составляют –22÷27 кДж/моль. Для 1- и 2-метил-5-аминотетразолов эта разница невелика (–1,2 кДж/моль). Результаты расчетов неэмпирическими методами, имеющиеся в литературе [5, 27, 42, 53] и полученные нами, показывают, за редким исключением, более высокую устойчивость 2-изомеров (табл. 3). Однако для выводов о возможности корректной оценки термодинамической устойчивости 1- и 2-изомеров квантовохимическими методами необходимы экспериментальные данные по энтальпиям образования ряда 1- и 2-монозамещенных тетразолов в газовой фазе, а также результаты расчетов *ab initio* дизамещенных тетразолов. Следует сказать, что различия в энтальпиях образования 1- и 2-изомеров невелики (~ 5 кДж/моль для 1- и 2-метилтетразолов, см. табл. 1) и не отражаются существенным образом на обсуждаемых выше корреляционных соотношениях. В зак-

Таблица 3

Расчетные значения полных и относительных энергий 1(2)-монозамещенных тетразолов и 1(2),5-диметилтетразолов

Метод расчета	Полная энергия, $E^{a)}$, hartrees		Относительная энергия, $E^{б)}$, кДж/моль
	1H-тетразол	2H-тетразол	
MP2/6-31G**	–256,75075	–256,75325	6,57
4-31G//MNDO	–256,3101	–256,3126	6,69 [5]
6-31G*	–256,75408	–256,75704	7,8 [53]
6-311G**	–256,80600	–256,80876	7,2 [53]
	1-метилтетразол	2-метилтетразол	
MP2/6-31G**	–295,78738	–295,79299	13,89
6-31G**//MNDO	–296,72625	–296,73369	19,50
6-31G**	–295,79677	–295,80283	15,90
6-31G	–295,60897	–295,61357	12,04 [27]
LCGTO-DFT	–297,69623	–297,70277	17,15
	1,5-диметилтетразол	2,5-диметилтетразол	
6-31G*	–334,8356063	–334,8403939	12,6
6-31G**	–334,8452881	–334,8500552	12,5
MP2/6-31G*	–335,8803471	–335,8883055	20,9
MP2/6-31G*/MNDO	–335,8712282	–335,8775425	16,6
MP2/6-31G*//AM1	–335,8688679	–335,8748480	15,7
MP2/6-31G*//STO-3G	–335,8768535	–335,8831343	16,5
MP2/6-31G*//3-21G	–335,875676	–335,8851679	22,6
MP2/6-31G*//6-31G*	–335,8721707	–335,8796061	19,5
MP2/6-31G*//6-31G**	–335,8722095	–335,8796509	19,5
MP2/6-31G**//3-21G	–335,9240543	–335,9325953	22,4
MP2/6-31G**//6-31G*	–335,9196400	–335,9270283	19,4
MP2/6-31G**//6-31G**	–335,9196710	–335,9270631	19,4
	1-третбутилтетразол	2-третбутилтетразол	
MP2 / 6-31G	–412,64956	–412,65506	14,43

[a] 1 hartree = 2625,5 кДж/моль.

[б] E (1R-тетразол) – E (2R-тетразол); методы MNDO, AM1 и PM3 для N-метилтетразолов показывают –12,72; –17,99 и –8,95 кДж/моль соответственно.

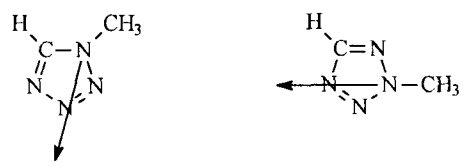
лючение отметим также, что данные методов PM3 и MNDO хорошо отражают наблюдаемое экспериментально повышение или уменьшение энтальпии образования $5R^1$-тетразолов (в зависимости от природы R^1) при введении заместителя в N-положение цикла.

1.2. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Многие экстремальные свойства производных тетразола в ряду азолов обусловлены их высокой полярностью [54]. Весьма значительно различаются между собой и значения дипольных моментов 1- и 2-замещенных тетразолов, что существенно отражается на их физико-химических свойствах, реакционной способности и широко используется при разработке способов выделения и очистки целевых соединений (дистилляция, кристаллизация, экстракция, хроматография). Поэтому сведения о полярности N-замещенных тетразолов необходимы для прогнозирования их поведения во многих химических процессах. В теоретическом плане целесообразна также постановка вопроса о том, как отражается на полярности молекул присоединение к тетразольному циклу заместителей различной природы.

Предполагалось, что современные полуэмпирические методы, хорошо отражающие распределение электронной плотности в тетразольном цикле (см. разд. 1.3), могут быть использованы для расчета дипольных моментов производных тетразола. В табл. 4 обобщены литературные данные по экспериментальным дипольным моментам производных тетразола и приведены полученные нами с помощью методов MNDO, MNDO/M и AM1 расчетные значения μ. Результаты расчетов достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, а параметризованный для расчета систем с водородными связями метод MNDO/M дает в ряде случаев значения еще более близкие к экспериментальным.

По данным табл. 4 можно проследить тенденцию к снижению величины μ при введении электроноакцепторных заместителей в положение 1 и 5 цикла 1-замещенных тетразолов, что хорошо согласуется с направлением вектора дипольного момента от N(1) к N(3) (схема (1)). Для соответствующих 2-изомеров направление вектора иное – N(2) → N(4):



(1)

Отсюда следует, что введение электроноакцепторных заместителей в положение 5 2-замещенных тетразолов приведет к увеличению значений μ и возможны случаи, когда, вопреки существующему мнению, дипольные моменты 2-изомеров будут выше, чем у соответствующих 1-изомеров. Данные квантовохимических расчетов дипольных моментов серий N-замещенных тетразолов (табл. 5) подтверждают отмеченную выше тенденцию и свидетельствуют о том, что 2,5-дизамещенные тетразолы, содержащие в положении 5 группу CF_3, имеют большие величины

Таблица 4

Рассчитанные и экспериментальные значения дипольных моментов N-замещенных тетразолов 1(2)R,5R^1-CN_4

R и его положение в цикле	R^1	μ (теор), D			μ (эксп)[а], D
		MNDO	AM1	MNDO/M	
H(1)	H	5,10	5,13	5,05	5,14 [55]
H(2)	H	1,89	1,99	1,90	2,19 [56]
Me(1)	H	5,46	5,64	5,38	5,38 [56]
Me(2)	H	2,36	2,55	2,36	
Et(1)	H	5,52	5,80	5,42	5,46 [57]
Et(2)	H	2,45	2,72	2,45	2,46 [57]
Me(1)	Me	5,51	5,90	5,45	5,30 [57]
Me(2)	Me	2,28	2,29	2,24	2,42 [33]
Me(1)	Ph	6,05	6,20	6,01	5,88 [55]
Me(2)	Ph	2,08	2,19	2,45	2,52 [55]
CD_3(1)	Ph	6,05	6,15	6,00	6,25 [55]
CD_3(2)	Ph	2,08	2,19	2,02	2,20 [55]
Me(1)	p-MeC_6H_4	5,77	6,21	5,69	6,03[б]; 6,18[в] [56]
Me(2)	p-MeC_6H_4	2,07	2,14	2,03	2,41[б]; 2,43[в] [56]
Me(1)	p-ClC_6H_4	4,84	5,39	4,78	4,59 [33]
Me(2)	p-ClC_6H_4	3,17	2,90	3,13	3,03 [33]
Me(1)	p-$NO_2C_6H_4$	4,12	4,18	4,09	3,87 [58]
Me(1)	2,6-$Cl_2C_6H_3$	6,97	6,86	6,92	6,68 [33]
Me(2)	2,6-$Cl_2C_6H_3$	2,25	2,23	2,25	2,50 [33]
Et(1)	p-ClC_6H_4	5,0	5,42	4,92	4,78 [58]
C_5H_{11}(1)	CF_3	5,03	5,16	4,91	4,40 [59]
C_5H_{11}(2)	CF_3	5,42	5,22	5,33	3,80 [59]
C_5H_{11}(1)	CCl_3	4,91	5,23	4,78	4,43 [59]
cyclo-C_6H_{11}(1)	Me	5,95	6,45	5,89	6,0 [56]
Ph(1)	Me	6,15	6,22	6,13	5,90 [55]
Ph(2)	Me	2,49	2,29	2,45	2,60 [55]
Ph(1)	Ph				5,95 [57]
p-ClC_6H_4(1)	Me	4,62	5,37	4,60	4,38 [58]
p-$NO_2C_6H_4$(1)	Me	3,05	3,02	3,02	3,20 [58]
1,5-триметилентетразол		5,94	6,31	5,92	5,88 [56]
1,5-пентаметилентетразол		5,88	6,38	5,86	6,14 [56]

[а] Определены, как правило, в бензоле, диоксане или CCl_4.
[б,в] Сравнительные данные в бензоле и диоксане соответственно.

μ, чем 1-изомеры. Недавно подобный результат был получен в работе [61] при расчете таутомеров 5-нитротетразола.

Из полученных данных следует, что величины дипольных моментов для идентификации 1- и 2-замещенных тетразолов необходимо применять с учетом отмеченного выше влияния заместителей. Ранее для 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов было найдено, что с увеличением или уменьшением величин дипольных моментов симбатно изменяется основность этих соединений [55]. Однако расчитанные методом MNDO энергии протонирования для 1- и 2-метил-5-трифторметилтетразолов не обнаруживают аномалий, связанных с дипольными моментами, – более основным является 1,5-изомер (μ = 4,53 D) с аналогичным, как и у 1,5-диметилтетразола

Таблица 5

Дипольные моменты производных тетразола 1(2)R,5R^1-CN_4, рассчитанные методом MNDO

R и его положение в цикле	R^1	μ, D	R и его положение в цикле	R^1	μ, D
Ph(1)	H	6,07	Me(2)	CF_3	5,00
p-MeC_6H_4(1)	H	6,13	C_5H_{11}(1)	CF_3	5,03
p-$MeOC_6H_4$(1)	H	6,54	C_5H_{11}(2)	CF_3	5,42
p-$NH_2C_6H_4$(1)	H	7,26	CF_3CH_2(1)	CF_3	3,29
p-ClC_6H_4(1)	H	4,47	CF_3CH_2(2)	CF_3	3,90
p-FC_6H_4(1)	H	4,34	NH_2(1)	CF_3	4,11
p-$NO_2C_6H_4$(1)	H	2,60	NH_2(2)	CF_3	4,68
p-ClC_6H_4(1)	Me	4,62	H(1)	F	3,98 [60]
p-$NO_2C_6H_4$(1)	Me	3,05	H(2)	F	3,00 [60]
Me(1)	p-MeC_6H_4	5,77	H(1)	CF_3	3,59
Me(1)	p-ClC_6H_4	4,84	H(2)	CF_3	4,11
Me(1)	p-$NO_2C_6H_4$	4,12	H(1)	NO_2	3,32 [61]
Me(1)	CF_3	4,53	H(2)	NO_2	5,12 [61]

порядком уменьшения сродства к протону атомов азота N(4) > N(3) > N(2). У менее основного 2-метил-5-трифторметилтетразола (μ = 5,0 D) порядок изменения протонного сродства также аналогичен таковому для 2,5-диметилтетразола: N(4) > > N(1) > N(3) (см. разд. 1.4, табл. 8).

1.3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Данные, полученные с использованием практически всех полуэмпирических методов расчета (за исключением PM3), свидетельствуют о неравномерном распределении электронной плотности в цикле N-замещенных тетразолов, которая имеет максимальное значение на атомах азота пиррольного типа. Введение заместителей в тетразольный цикл существенным образом отражается лишь на значениях эффективных зарядов атомов, связанных с заместителем (см. табл. 6 и 7, расчеты выполнены методом MNDO). Однако в случае таких электроноакцепторных (ЭА) заместителей, как CF_3 и NO_2, происходит существенное перераспределение электронной плотности на всех атомах цикла. При этом на атоме, связанном с ЭА заместителем, $q_{эф.}$ повышается, в то время как на всех остальных понижается, т. е. введение ЭА заместителей в положение 5 снижает электронную плотность на азоте пиррольного типа, тогда как ЭА заместители в положениях 1 и 2 увеличивают ее. Это приводит к изменению полярности молекул и величин дипольных моментов, обсужденных выше в разд. 1.2.

Следует отметить существенную разницу в распределении электронной плотности в цикле для 1- и 2-замещенных тетразолов. Все исследованные 1-моно- и 1,5-дизамещенные тетразолы характеризуются значительной локализацией зарядов на атомах азота 1 и 4 цикла, тогда как в молекулах 2-моно- и 2,5-дизамещенных тетразолов электронная плотность в цикле делокализована в большей степени и распределена между 1, 2 и 4 атомами азота [44, 62]. Это согласуется с экспериментальными данными, указывающими на меньшую полярность 2-замещенных тет-

Таблица 6

Значения полных эффективных и π-зарядов на атомах цикла 1- и 2-монозамещенных тетразолов 1(2)R,5H-CN_4, рассчитанные методом MNDO (в скобках приведены значения π-зарядов)

R	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	C	H (5-CH), $q_{эф}$
1R,5H-тетразолы						
H	–0,224 (–0,583)	–0,025 (–0,159)	–0,038 (–0,099)	–0,163 (–0,205)	+0,046 (+0,047)	
Me	–0,255 (–0,578)	–0,027 (–0,160)	–0,040 (–0,106)	–0,166 (–0,212)	+0,049 (+0,039)	+0,1538
Et	–0,248 (–0,576)	–0,029 (–0,156)	–0,041 (–0,102)	–0,167 (–0,206)	+0,048 (+0,047)	+0,1531
Bu	–0,249 (–0,575)	–0,030 (–0,157)	–0,040 (–0,102)	–0,169 (–0,206)	+0,050 (+0,047)	+0,1532
t-Bu	–0,237	–0,033	–0,043	–0,168	+0,043	+0,1518
Allyl	–0,248 (–0,572)	–0,033 (–0,156)	–0,042 (–0,103)	–0,170 (–0,208)	+0,050 (+0,048)	+0,1535
Vinyl	–0,189 (–0,562)	–0,029 (–0,159)	–0,037 (–0,099)	–0,165 (–0,206)	+0,050 (+0,049)	+0,1550
CF_3CH_2	–0,280	–0,007	–0,020	–0,154	+0,079	0,1632
CF_3	–0,351	+0,023	–0,010	–0,149	+0,112	+0,1704
Ph	–0,195 (–0,573)	–0,019 (–0,155)	–0,044 (–0,103)	–0,170 (–0,209)	+0,055 (+0,050)	+0,1553
p-MeC_6H_4	–0,196 (–0,574)	–0,018 (–0,153)	–0,045 (–0,103)	–0,168 (–0,209)	+0,055 (+0,050)	+0,1551
p-$MeOC_6H_4$	–0,190 (–0,572)	–0,019 (–0,154)	–0,045 (–0,104)	–0,169 (–0,209)	+0,054 (+0,049)	+0,1546
p-FC_6H_4	–0,198 (–0,579)	–0,018 (–0,154)	–0,040 (–0,100)	–0,166 (–0,207)	+0,058 (+0,052)	+0,1564
p-ClC_6H_4	–0,201 (–0,580)	–0,017 (–0,154)	–0,040 (–0,100)	–0,165 (–0,207)	+0,058 (+0,052)	+0,1566
p-$NO_2C_6H_4$	–0,214 (–0,590)	–0,012 (–0,154)	–0,033 (–0,094)	–0,158 (–0,204)	+0,065 (+0,057)	+0,1589
2R,5H-тетразолы						
H	–0,107 (–0,203)	–0,153 (–0,546)	+0,026 (–0,105)	–0,150 (–0,164)	–0,042 (+0,020)	
Me	–0,110 (–0,208)	–0,183 (–0,547)	+0,023 (–0,105)	–0,149 (–0,162)	–0,044 (+0,021)	+0,1550
Et	–0,110	–0,176	+0,022	–0,151	–0,046	+0,1546
Allyl	–0,111 (–0,202)	–0,175 (–0,533)	+0,019 (–0,107)	–0,153 (–0,166)	–0,047 (+0,013)	+0,1539
Vinyl	–0,107	–0,122	+0,024	–0,147	–0,042	+0,1562
i-Pr	–0,113	–0,169	+0,018	–0,151	–0,047	
t-Bu	–0,117	–0,166	+0,017	–0,152	–0,048	+0,1537
CF_3	–0,066	–0,280	+0,087	–0,125	–0,013	+0,1676

разолов (см. разд. 1.2) и более равномерное, чем у 1-замещенных, распределение длин связей в гетероцикле этих молекул, полученное с помощью рентгеноструктурного анализа [38, 63, 64]. Более того, существенная локализация зарядов на атомах N(1) и N(4) 1-моно- и 1,5-дизамещенных тетразолов в определенной степени объясняет их более высокую реакционную способность в процессах комплексообразования и исчерпывающего алкилирования [4] по сравнению с соответствующими 2-изомерами.

В целом наблюдается хорошее соответствие зарядовых характеристик, рассчитанных методом MNDO, с данными спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^{15}N, характеризующими распределение электронной плотности в цикле. Так, значения химических

Таблица 7

Значения полных эффективных и π-зарядов на атомах цикла дизамещенных тетразолов 1(2)R,5R¹-CN_4, рассчитанные методом MNDO (в скобках приведены значения π-зарядов)

R и его положение в цикле	R^1	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	$C_{цикла}$	Винильная группа	
							C_α	C_β
		$q_{\sigma+\pi}$	$q_{\sigma+\pi}$	$q_{\sigma+\pi}$	$q_{\sigma+\pi}$	$q_{\sigma+\pi}$	$q_{\sigma+\pi}$	$q_{\sigma+\pi}$
H(1)	Me	–0,213 (–0,580)	–0,026 (–0,161)	–0,040 (–0,100)	–0,152 (–0,203)	+0,071 (+0,034)		
H(1)	CF_3	–0,168 (–0,543)	+0,007 (–0,160)	–0,031 (–0,203)	–0,080 (–0,243)	–0,007 (–0,042)		
H(1)	NH_2	–0,208 (–0,586)	–0,031 (–0,175)	–0,031 (–0,093)	–0,182 (–0,247)	+0,111 (+0,052)		
H(1)	CH_2=CH	–0,214 (–0,584)	–0,080 (–0,164)	–0,039 (–0,100)	–0,167 (–0,217)	+0,083 (+0,042)	–0,090 (–0,096)	+0,032 (+0,120)
Me(1)	Me	–0,241 (–0,574)	–0,032 (–0,160)	–0,038 (–0,099)	–0,160 (–0,206)	+0,021 (+0,036)		
Me(2)	Me	–0,100 (–0,202)	–0,181 (–0,540)	+0,022 (–0,105)	–0,140 (–0,161)	–0,072 (+0,004)		
Me(1)	CH_2=CH	–0,244 (–0,576)	–0,033 (–0,161)	–0,040 (–0,100)	–0,164 (–0,212)	+0,082 (+0,043)	–0,084 (–0,021)	+0.022 (+0,088)
Me(2)	CH_2=CH	–0,104 (–0,207)	–0,179 (–0,540)	+0,027 (–0,105)	–0,143 (–0,163)	–0,013 (+0,006)	–0,054 (–0,059)	–0,006 (+0,084)
Et(2)	CH_2=CH	–0,104 (–0,207)	–0,173 (–0,536)	+0,020 (–0,106)	–0,145 (–0,165)	–0,016 (+0,004)	–0,052 (–0,060)	–0,007 (+0,082)
i-Pr(2)	CH_2=CH	–0,104 (–0,207)	–0,167 (–0,533)	+0,018 (–0,108)	–0,145 (–0,166)	–0,018 (+0,003)	–0,050 (–0,057)	–0,009 (+0,080)
t-Bu(2)	CH_2=CH	–0,109 (–0,207)	–0,163 (–0,529)	+0,016 (–0,108)	–0,146 (–0,167)	–0,017 (+0,003)	–0,050 (–0,058)	–0,010 (+0,080)
CH_2=CH(1)	Me	–0,190 (–0,566)	–0,028 (–0,159)	–0,039 (–0,101)	–0,160 (–0,205)	+0,027 (+0,037)	+0,039 (–0,071)	–0,024 (+0,060)
CH_2=CH(1)	NH_2	–0,184 (–0,573)	–0,034 (–0,175)	–0,030 (–0,093)	–0,190 (–0,254)	+0,120 (+0,056)	+0,051 (–0,069)	–0,027 (+0,054)
CH_2=CH(1)	Ph	–0,186 (–0,562)	–0,031 (–0,163)	–0,042 (–0,101)	–0,154 (–0,207)	+0,093 (+0,095)	+0,044 (–0,065)	–0,034 (+0,051)
CH_2=CH(1)	t-Bu	–0,158 (–0,539)	–0,015 (–0,144)	–0,041 (–0,106)	–0,118 (–0,164)	+0,068 (+0,056)	+0,030 (–0,081)	–0,014 (+0,075)
CH_2=CH(1)	I	–0,192 (–0,570)	–0,034 (–0,162)	–0,038 (–0,099)	–0,171 (–0,213)	+0,057 (+0,047)	+0,044 (–0,068)	–0,026 (+0,062)
CH_2=CH(1)	CF_3	–0,142 (–0,515)	–0,001 (–0,142)	–0,036 (–0,098)	–0,087 (–0,163)	+0,018 (–0,042)	+0,020 (–0,080)	+0,020 (+0,081)
CH_2=CH(1)	NO_2	–0,130 (–0,525)	–0,005 (–0,150)	–0,024 (–0,102)	–0,082 (–0,167)	+0,014 (–0,050)	+0,024 (–0,095)	–0,006 (+0,084)
NH_2(1)	NH_2	–0,192 (–0,622)	–0,061 (–0,203)	–0,008 (–0,072)	–0,208 (–0,293)	+0,183 (+0,099)		

сдвигов (ХС) атомов углерода цикла изомерных тетразолов мало зависят от природы заместителя (алкил, винил, аллил, COMe, COOMe, Ph, p-$C_6H_4NO_2$, NH_2) и

находятся в пределах 140...144 м. д. для 1-изомеров и 151...154 м. д. для 2-изомеров (см. разд. 2.2). Аналогично распределению зарядов относительное положение сигналов атомов азота в 1- и 1,5-замещенных тетразолах изменяется в порядке N1 > N4 > N2 > N3, а для 2- и 2,5-изомеров – N2 > N1 > N4 > N3, т. е. максимально экранированными являются атомы с высокой электронной плотностью, а диапазон ХС у 1-изомеров значительно шире (–158...+13 м. д.), чем у 2-замещенных (–105...+3 м. д.). Для серии 1-алкил- и 1-винилтетразолов обнаружена линейная корреляция между наблюдаемыми ХС и p_z-электронной плотностью атомов азота, вычисленной методом MNDO:

$$\delta(^{15}N) = -(317{,}3 \pm 14{,}1)\,p_z + (349{,}3 \pm 17{,}9);\ r = 0{,}979;\ s = 12{,}7;\ n = 24.$$

Включение в эту серию 2-замещенных тетразолов приводит к существенному снижению коэффициента корреляции:

$$\delta(^{15}N) = -(230{,}9 \pm 17{,}4)p_z + (237{,}2 \pm 22{,}4);\ r = 0{,}861;\ s = 27{,}1;\ n = 64.$$

Ухудшение качества корреляции обусловлено, вероятно, тем фактом, что в данном случае сопоставляются зарядовые характеристики изолированных молекул с ХС атомов азота тетразолов в растворителях различной природы, либо конденсированном (жидком) состоянии, где имеют место процессы ассоциации и специфической сольватации молекул, протекающие для 1- и 2-замещенных тетразолов по-разному [62, 65, 66].

Обнаруживается также хорошее соответствие в изменении эффективных зарядов на атомах углерода винильной группы винилтетразолов (табл. 7) и их ХС в спектрах ЯМР ^{13}C [67–69]. По данным расчетов методом MNDO, для 1-винил-5R-тетразолов влияние 1-тетразолильных групп приводит к такому характеру поляризации винильной связи, когда полный эффективный отрицательный заряд сосредоточен на концевом β-углеродном атоме, а положительный – на атоме C_α. Для π-электронного распределения характерна обратная поляризация (табл. 7). При этом природа заместителя в положении 5 цикла не оказывает заметного влияния на распределение электронной плотности в окружении атомов углерода винильной группы. Лишь введение сильных электроноакцепторных заместителей (CF_3, NO_2) приводит к существенному снижению полного эффективного заряда и π-электронной плотности на атоме C_β винильной группы. Для всех винилтетразолов характерно наличие повышенной π-электронной плотности на атоме C_α и ее дефицит на концевом атоме углерода винильной группы. Полученные данные качественно согласуются с результатами расчетов электронного строения некоторых винилтетразолов, методом CNDO/S [24]. Вместе с тем, по данным расчетов методом MNDO, в отличие от метода CNDO/S, 5-винилтетразолы характеризуются наличием отрицательного полного эффективного заряда на атоме C_α и положительного – на атоме C_β винильной группы. При этом необходимо отметить, что 2-алкил-5-винилтетразолы имеют существенно меньшую поляризацию связи $C_\alpha = C_\beta$, определяемую разностью полных эффективных зарядов на атомах, чем 1H,5-винилтетразол и 1-алкил-5-винилтетразолы.

Значения положительных зарядов на атомах H фрагмента –CH= цикла N-монозамещенных тетразолов довольно высоки (+0,153 – +0,155, табл. 6), происходит и некоторое их увеличение с ростом ЭА характера N-заместителя (для сравнения:

величина заряда на атомах Н метиленовой группы в 1-трифторэтилтетразоле $CF_3CH_2CHN_4$ равна +0,055). Это хорошо согласуется с данными ЯМР ^1H, свидетельствующими, что ядра этих атомов существенно дезэкранированы (разд. 2.2). Вместе с тем не наблюдается корреляции между значениями ХС протонов С(5)Н и эффективными зарядами на атомах Н изомерных тетразолов, которые, по данным квантовохимических расчетов, практически одинаковы. В то же время распределение электронной плотности в тетразольном кольце таково, что атом С(5) в 1-монозамещенных тетразолах является более электронодефицитным, чем в 2-монозамещенных тетразолах, что и обусловливает более высокую подвижность связанного с ним атома водорода [70] и большую активность 1-замещенных тетразолов в реакциях электрофильного замещения, чем соответствующих 2-изомеров [71–74].

Выполненные исследования показали, что из полуэмпирических квантовохимических методов электронное строение N-замещенных тетразолов наиболее корректно позволяет оценивать метод MNDO. Более современный метод PM3, применимость которого для исследования многих классов органических соединений до настоящего времени еще не оценена, непригоден для изучения электронного строения производных тетразола, так как некорректно отражает распределение зарядов на атомах гетероцикла – максимум и минимум электронной плотности приходится соответственно на С(5) и «пиррольный» атомы, что противоречит обсужденным выше представлениям о зарядовых характеристиках атомов цикла молекул N-замещенных тетразолов, соответствующим многим экспериментальным данным.

1.4. ЭНЕРГИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ

Величины энергий протонирования различных электронодонорных центров в молекулах N-замещенных тетразолов могут служить в качестве характеристики их реакционной способности по отношению к электрофильным реагентам и имеют важное значение для выявления механизма некоторых реакций с участием тетразольного цикла, в частности, реакций исчерпывающего алкилирования и комплексообразования. Нами выполнены расчеты сродства к протону (РА) для каждого атома азота цикла тетразола и ряда его метилзамещенных как моделей моно- и дизамещенных тетразолов (табл. 8). РА рассчитывают обычно как разность полных энергий исходных и протонированных по соответствующему атому молекул:

$$B + H^+ = BH^+;\ PA = \Delta H^\circ_f B + \Delta H^\circ_f H^+ - \Delta H^\circ_f BH^+ \text{ или } PA = E^\circ - E^+,$$

где E° и E^+ – полные энергии нейтрального и протонированного основания соответственно. Известно, что метод MNDO несколько занижает протонное сродство из-за недооценки значения энтальпии образования протона, а расчет в базисе STO-3G дает по ряду причин завышенные результаты [75]. В то же время отмечается, что метод MNDO дает результаты даже более близкие к экспериментальным величинам протонного сродства азотистых гетероциклов, чем неэмпирический расчет в базисе 6-31G* [76]. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных РА для тетразолов не дает возможности оценить пригодность того или иного метода для оценки протонного сродства. Однако часто для характеристики реакционной способности важнее не абсолютная величина РА, а последовательность

Таблица 8

Энергии протонирования атомов азота тетразола и его производных 1(2)R,5R^1-CN_4

R и его положение в цикле	R^1	Метод расчета[a)]	PA, кДж/моль			
			N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
H(1)	H	MNDO	437,0	511,9	559,9	599,3
		AM1	–	726,8	759,0	810,5
		PM3	–	731,4	748,1	817,2
		3-21G	–	815,9	887,0	914,6
		6-31G	–	814,7	889,5	907,5
		6-31G*//6-31G	–	811,0	884,7	893,5
H(2)	H	3-21G	821,1	–	808,1	892,3
		6-31G	812,3	–	804,7	887,2
		6-31G*//6-31G	804,3	–	797,2	877,6
Me(1)	H	MNDO	436,2	531,1	578,4	617,3
		6-31G	–	849,1	923,2	938,3
Me(2)	H	MNDO	552,9	447,5	512,3	607,6
		6-31G	847,9	–	843,3	923,2
H(1)	Me	MNDO	449,6	523,2	569,9	608,9
Me(1)	Me	MNDO	447,5	540,3	584,6	624,4
Me(2)	Me	MNDO	562,1	467,5	520,2	607,6
Me(1)	CF_3	MNDO	–	473,7	526,8	550,9
Me(2)	CF_3	MNDO	481,5	–	459,3	534,5

[a)] Данные неэмпирических расчетов для 1(2)H-тетразолов и их метильных производных взяты из работ [6, 27] соответственно.

изменения ее в ряду нуклеофильных центров. Полученные данные показывают, что независимо от метода расчета (табл. 8) наибольшим сродством к протону характеризуются атомы азота в положении 4 цикла, что находит экспериментальное подтверждение [77] при исследовании протонизации спектральными методами, в том числе и в настоящей работе (спектроскопия ЯМР ^{15}N, разд. 2.1). Эти же атомы N-замещенных тетразолов являются центрами присоединения и других электрофильных агентов [4, 72, 74]. В то же время данные табл. 8 показывают, что 1-замещенные тетразолы характеризуются относительно небольшой разницей в значениях PA для N(3) и N(4) атомов. Например, ΔPA для 1-метилтетразола и 1,5-диметилтетразола составляет 34,7 и 39,7 кДж/моль соответственно. Неэмпирический расчет (6-31G) показывает еще меньшее различие PA для атомов N(4) и N(3) 1-метилтетразола (ΔPA = 15,1 кДж/моль). Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования исчерпывающего алкилирования и в определенной степени объясняют образование смесей 1,3- и 1,4-тетразолиевых солей с преобладанием 1,4-изомера при кватернизации 1-замещенных тетразолов в нейтральной среде и высокую селективность процессов кватернизации 2-замещенных тетразолов (см. [4, 78] и цитируемую там литературу). Несмотря на высокую электронную плотность на атомах пиррольного типа 1- и 2-изомеров, они обладают наименьшим сродством к протону – атака электрофильных реагентов по этим атомам не реализуется ввиду значительных энергетических затрат и стерических препятствий как при термодинамическом, так и кинетическом контроле реакций [11, 70], что характерно практически для всех азолов [12].

1.5. ДРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Рассчитаны энергии депротонирования (гетеролитического разрыва связи C–H цикла) ряда N-монозамещенных тетразолов, а также геометрические и электронные параметры происходящей при этом структурной реорганизации молекул. Результаты расчетов свидетельствуют о различном характере изменений в случае 1- и 2-изомеров и более высокой стабильности карбанионов 1-замещенных тетразолов по сравнению с 2-изомерами ($\Delta H°_f$ анионов 1-изомеров на 61–77 кДж/моль меньше, чем у 2-изомеров). Значительно меньшая величина отрицательного заряда на атоме углерода 1-изомеров по сравнению с 2-изомерами позволяет объяснить более высокую подвижность водорода, что также находится в согласии с большей энергией депротонирования 2-монозамещенных тетразолов (на 52–65 кДж/моль). Величины зарядов на атомах C(5) цикла в исследованных N-замещенных тетразолах и характер их изменения при депротонировании в зависимости от природы заместителя находятся в соответствии с порядком изменения кинетической CH-кислотности, а между показателями скоростей дейтерообмена, полученными для ряда 1-монозамещенных тетразолов [71] и энергий депротонирования, рассчитанных методами AM1, MNDO и PM3, наблюдаются линейные зависимости с высокими коэффициентами корреляции (рис. 2).

Сопоставительное исследование возможности использования полуэмпирических методов и расчетов *ab initio* в различных базисах (STO-3G, 6-31G**, MP2/6-31** и др.) для корректной оценки пространственного строения производных тетразола на примерах трех серий винилтетразолов показало, что наиболее удовлетворительное соответствие экспериментальным данным (спектроскопия ЯМР) наблюдается в случае расчетов методом AM1 и неэмпирических расчетов в базисе 6-31G** с оптимизацией геометрической структуры методом AM1. С использованием всех

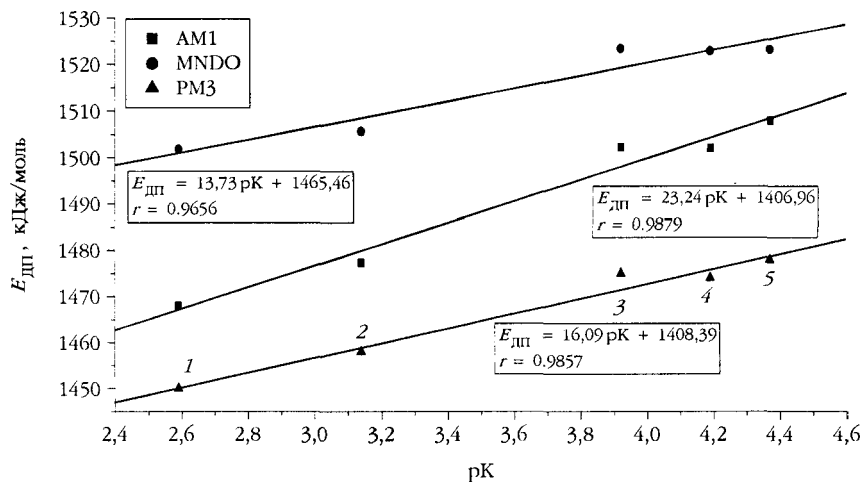


Рис. 2. Корреляции между рассчитанными методами AM1, MNDO и PM3 энергиями депротонирования $E_{ДП}$ 1R-5H-тетразолов и экспериментальными значениями логарифмов констант скорости дейтерообмена. R=Ph (*1*), $CH{=}CH_2$ (*2*), C_2H_5 (*3*), CH_3 (*4*), $C(CH_3)_3$ (*5*)

указанных методов исследовано влияние природы и объема заместителя в цикле на конформационное состояние винилтетразолов, рассчитаны энергии вращения винильной группы относительно гетероцикла и оценено равновесное содержание *S*-цис- и *S*-транс-конформеров для изолированных молекул. Установлено, что для 2R-5-винилтетразолов и 2-изопропенил-5R-тетразолов содержание поворотных изомеров практически не зависит от размера заместителя в цикле, тогда как для рядов 1-винил-5R-тетразолов и 1R-5-винилтетразолов конформационное равновесие определяется, главным образом, стерическим влиянием заместителя, и доля S-транс-конформера закономерно возрастает по мере увеличения объема последнего, достигая в случае R = *t*–C_4H_9 100 %. Показано (метод AM1), что сопряжение между винильной группой и гетерокольцом в 1- и 5-винилтетразолах осуществляется преимущественно за счет взаимодействия их π-систем, вклад n, π-перекрывания в 1-винилтетразоле относительно невелик (~8 %). Это согласуется с данными расчетов энергий сопряжения, которые для 1-винил-5R-тетразолов несколько выше, чем для 5-винил-1(2)R-тетразолов.

В последнее время методы *ab initio* плодотворно использованы нами для исследования электронных и магнитных характеристик комплексов хлорида меди (II) с 1-этил- и 1-аллилтетразолами [79], электронного строения 5R-тетразолат-анионов и пространственной структуры полимерной цепи, образованной ионами Co^{2+} и 5-метилтетразолат-анионами [80], а также влияния природы растворителя на относительную устойчивость изомерных N-замещенных тетразолов [47].

Из полученных результатов следует, что полуэмпирические квантовохимические методы расчета позволяют корректно оценивать многие параметры N-замещенных тетразолов – энтальпии образования, дипольные моменты, электронное, геометрическое и пространственное строение. Однако не существует единого метода, одинаково хорошо отражающего все характеристики N-замещенных тетразолов. Наиболее универсальным является метод MNDO, в то же время пространственное строение лучше характеризует метод AM1. Метод PM3 дает наиболее близкие к экспериментальным значения энтальпий образования, однако искажает картину распределения зарядов и завышает данные по дипольным моментам. Анализ применимости методов *ab initio* для исследования энергетических характеристик N-замещенных тетразолов показывает [47], что для получения корректных данных необходимо использовать расширенные базисы 6-31G* и 6-31G**. При этом оптимизация геометрической структуры с использованием полуэмпирических методов AM1 и MNDO дает результаты, близкие к таковым для оптимизации в указанных базисах.

2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

2.1. СПЕКТРЫ ЯМР ^{15}N

Спектроскопия ЯМР на ядрах ^{1}H и ^{13}C широко используется для идентификации, исследования строения и прогнозирования свойств N-замещенных тетразолов (см. разд. 2.2). Однако четкая идентификация изомерных 1- и 2-моно- и 1(2),5-

дизамещенных тетразолов по получаемым спектрам возможна, как правило, только при наличии данных для двух изомеров. Уже из первых публикаций по спектроскопии ЯМР ^{15}N тетразолов, появившихся в 80-х гг. [81, 82], стало ясно, что этот сравнительно новый метод [83–85] может давать уникальную информацию, в том числе достаточную для доказательства строения N-замещенного тетразола в отсутствие второго изомера. В то же время данные по спектроскопии ЯМР ^{15}N N-замещенных тетразолов к началу настоящего исследования были весьма ограничены. Опубликованы спектры 1(2)-монометилтетразолов и небольшого ряда 5-замещенных 1(2)-метилтетразолов [22, 35, 81, 82]. Обращает на себя внимание существенное различие в отнесении ХС ^{15}N для атомов N(3) и N(4) в 2-моно- и 2,5-дизамещенных тетразолах, сделанное в работах [22, 81, 82], в то время как по данным MNDO (см. разд. 1.3) эти соединения имеют практически одинаковое электронное строение цикла.

С целью выяснения причин этого различия и с учетом высокой чувствительности химических сдвигов ^{15}N к межмолекулярным взаимодействиям по атомам азота [83–85] в данной работе исследован большой ряд N-замещенных тетразолов и предпринята попытка получения прямых доказательств с помощью ЯМР ^{15}N места и эффекта протонирования, кватернизации и комплексообразования в тетразольном цикле. Поскольку названные три воздействия на молекулы нередко являются эффективным средством активации гетероароматических соединений в химических реакциях [70, 86, 87], рассмотрение их с единых позиций (спектроскопия ЯМР ^{15}N) в ряду наиболее богатых азотом гетероциклов представляет несомненный интерес [88, 89]. В качестве комплексообразователя выбран триэтилалюминий, что обусловлено его хорошей координирующей активностью по отношению к O-, N- и P-донорным молекулам [90] и способностью образовывать при этом жидкие или легкорастворимые комплексы, состав которых определяется наличием у $AlEt_3$, как правило, одного координационного места.

Полученные результаты представлены в табл. 9. Распределение сигналов сделано на основании зависимости π-электронной плотности на атомах азота и экспериментальных данных по ХС ^{14}N и ^{15}N в спектрах ЯМР многих гетероциклических соединений [83, 91]. Из сравнения данных табл. 6, 7 и 9 следует, что относительное положение резонансов атомов азота для 1(2)-моно- и 1,5(2,5)-дизамещенных тетразолов хорошо коррелирует с распределением электронной плотности в кольце, рассчитанным методом MNDO, а для серии 1-моно- и 1,5-дизамещенных тетразолов коэффициент этой корреляции довольно высок (r = 0,979 при n = 24). Правильность отнесения сигналов N(3) и N(4) подтверждается экспериментальными данными по константам взаимодействия $^2J[^{15}N(4), ^1H(C5)]$ ~12 Гц и $^3J[^{15}N(3), ^1H(C5)]$ ~3,5 Гц соответственно для 1- и 2-монозамещенных тетразолов. Полученные данные довольно хорошо согласуются с рядом литературных, в том числе и опубликованных в последнее время [92, 93], несмотря на имеющиеся экспериментальные различия (см. табл. 9) и специфику съемки спектров ^{15}N при естественном содержании этого изотопа, связанную в первую очередь с особенностями релаксационных процессов и ядерного эффекта Оверхаузера с участием ядер азота [83–85].

48. Зак. 2459.

Таблица 9

Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{15}N N-замещенных тетразолов 1(2)R,5R^1-CN_4 в различных условиях и некоторых солей тетразолия, δ, м. д. (внешний стандарт — нитрометан)

R и его положение в цикле	R^1	Растворитель или кислота[а]	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
Me(1)	H[б]	C_6D_6	–151,0	–10,0	+12,1	–50,3
Me(1)	H [82]	DMSO-d_6	–151,1	–10,8	+12,7	–49,9
Et(1)	H	–	–138,5	–13,6	+10,4	–52,4
n-Bu(1)	H	–	–141,1	–12,6	+11,1	–51,8
n-Bu(1)	H	PhOH	–140,6	–12,9	+5,8	–58,3
n-Bu(1)	H	AcOH	–140,6	–12,9	+8,1	–56,8
n-Bu(1)	H[в]	95 % H_2SO_4	–130,5	–11,5	–17,0	–147,5
n-Bu(1)	H[в]	$CDCl_3$	–142,4	–11,9	+13,6	–50,0
n-Bu(1)	H[в]	$CDCl_3$+PhOH	–141,5	–12,1	+8,9	–55,8
n-Bu(1)	H[в]	$CDCl_3$+PhOH[г]	–141,1	–12,5	+5,8	–59,1
t-Bu(1)	H[б]	$CDCl_3$	–119,7	–15,0	+10,7	–52,8
t-Bu(1)	H	PhOH	–119,0	–14,9	+6,0	–58,9
Allyl	H[д]	$(CD_3)_2CO$	–135,3	–19,1	+10,1	–52,4
Vinyl(1)	H	–	–135,3	–19,1	+10,1	–52,4
Ph(1)	H[д]	DMSO-d_6	–134,2	–17,7	+12,7	–49,6
Ph(1)	H [92]	DMSO-d_6	–133,7	–17,4	+13,2	–49,0
p-MeC_6H_4(1)	H[е]	DMSO-d_6	–135,3	–18,0	+11,5	–50,4
p-$NH_2C_6H_4$(1)	H[е]	DMSO-d_6	–133,6	–17,6	+10,2	–51,2
p-BrC_6H_4(1)	H[е]	DMSO-d_6	–136,4	–18,9	+12,6	–49,8
Me(1)	Me [82]	DMSO-d_6	–153,6	–9,5	+9,2	–52,6
Me(1)	CH_2=CH[д]	DMSO-d_6	–157,6	–10,3	+8,4	–56,6
Me(1)	SMe [93]	DMSO-d_6	–157,7	–7,0	+11,2	–55,3
Et(1)	Me	–	–142,8	–12,7	+8,0	–54,3
Et(1)	Me	$AlEt_3$	–141,1	–13,1	+3,5	–76,3
Me(2)	H	–	–75,1	–103,8	–2,3	–49,0
Me(2)	H [82]	DMSO-d_6	–72,8	–101,8	–0,8	–46,8
Me(2)	H[в]	80 % H_2SO_4	–65,8	–96,8	–20,3	–144,6
Et(2)	H	–	–75,4	–89,7	–1,2	–46,8
Et(2)	H	$AlEt_3$	–75,2	–90,5	–4,4	–65,3
n-Bu(2)	H	PhOH	–76,1	–93,1	–3,8	–55,9
t-Bu(2)	H	–	–74,3	–79,4	–4,3	–48,8
t-Bu(2)	H	PhOH	–73,4	–78,9	–6,4	–57,9
Me(2)	Me [22]	$(CD_3)_2CO$	–78,4	–104,9	–0,4	–50,7
Me(2)	CH=CH_2	–	–80,2	–104,9	0,0	–51,9
Me(2)	CH=CH_2	PhOH	–80,1	–105,0	–2,0	–59,7
Me(2)	Ph[д]	DMSO-d_6	–82,2	–103,2	+0,4	–54,3
Me(2)	CN [22]	$(CD_3)_2CO$	–36,5	–95,9	+6,6	–60,7
Me(2)	SMe [93]	DMSO-d_6	–81,5	–101,2	+2,3	–53,3
Et(2)	Me[ж]	C_6D_6	–81,0	–93,6	–0,9	–48,5
Et(2)	Me	$AlEt_3$	–79,0	–92,7	–2,6	–66,0
t-Bu(2)	*t*-Bu[б]	$CDCl_3$	–77,4	–85,4	–3,0	–52,8
t-Bu(2)	*t*-Bu	AcOH	–76,9	–85,1	–3,4	–56,9
t-Bu(2)	*t*-Bu	AcOH[г]	–76,6	–84,8	–3,9	–56,2
t-Bu(2)	CF_3	–	–69,2	–76,1	+2,8	–48,4
1,4-Диметил-5-винилтетразолий метилсульфат[з]		CD_3OD	–148,1	–17,5	–17,5	–148,1
1,3-Диметил-5-винилтетразолий метилсульфат[з]		CD_3OD	–148,1	–17,9	–101,2	–76,1
1,3-Диметил-5-тиометилтетразолий хлорид [93]		DMSO-d_6	–148,6	–16,5	–100,9	–71,1
1-Винил-4-метилтетразолий метилсульфат[з]		CD_3OD	–127,5	–22,2	–14,4	–142,5

[а] Соотношение тетразол/кислота 1:1, если не оговорено иначе.
[б,в] Растворы 70 %-ной и 10 %-ной концентрации соответственно.
[г] Соотношение тетразол/кислота 1:2.
[д,е,ж,з] Растворы 60, 25, 40, и 50 %-ных концентраций соответственно.

Известно [83, 84, 91], что пирролоподобные атомы азота азолов резонируют в более сильном поле, чем пиридиноподобные, однако химические сдвиги существенно зависят от природы и положения заместителей и часто диапазоны изменения пиридиновых и пиррольных атомов азота перекрываются. Для исследованных 1- и 2-замещенных тетразолов ХС пиррольных атомов равны соответственно $-12 \div -158$ м. д. и $-76 \div -105$ м. д. и лишь незначительно перекрываются (в случае 2-замещенных тетразолов) с ХС пиридиновых – $+13 \div -82$ м.д. Из табл. 9 видно, что влияние заместителя в N-положении тетразольного цикла также сильнее всего сказывается на величине ХС пиррольного атома азота. Наиболее экранированными являются атомы N(1) и N(2) у 1- и 2-метилтетразолов соответственно. Наблюдаемое уменьшение степени экранирования при замещении метильной группы на этильную и трет-бутильную согласуется с эффектом Бейкера–Натана [94]. Подобное влияние «большой четверки» алкильных групп (Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu) на ХС ипсо-углерода обнаружено в спектрах ЯМР ^{13}C ряда алкилбензолов [95]. Введение винильного или фенильного заместителя вместо метильного в положение 1 цикла приводит также к смещению сигнала пиррольного атома азота в сторону слабого поля на ~15 м. д., что может быть следствием p,π-сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с π-электронами винильной (фенильной) группы либо возрастания порядка связи азот–углерод при изменении гибридизации последней [96]. Другие атомы азота цикла менее чувствительны к природе заместителя (диапазон изменения ХС колеблется в пределах 4–13 м. д., что свидетельствует об относительно высокой устойчивости электронной системы тетразольного кольца в отношении типа заместителя в N- и C-положении. Следует отметить также, что в ряду 1-(p-X-фенил)тетразолов заместители в фенильном кольце (X = H, Br, NH_2, OCH_3) практически не оказывают влияния на ХС ^{15}N тетразольного цикла. Однако такие электроноакцепторы, как CF_3, CN, в положении 5 цикла дезэкранирующим образом влияют практически на все атомы азота.

Известно, что межмолекулярные взаимодействия по атому азота экранируют его [83–85], и этот факт можно использовать для зондирования взаимодействий типа водородной и координационной связи, а также взаимодействий иного типа [97, 98]. Наибольшие смещения сигнала N(4) по сравнению с другими атомами азота цикла при добавлении фенола, уксусной и серной кислот, а также $AlEt_3$ (см. табл. 9) потверждают, что присоединение протона к атому азота и образование донорно-акцепторной связи Al→N происходит по положению 4 цикла независимо от природы изомера. Как показывают расчеты (табл. 10), p_z-электронная плотность на атоме N(4) тетразола и его производных при протонировании значительно увеличивается, что согласуется с наблюдающимся на опыте сдвигом сигнала N(4) производных тетразола в сторону сильного поля. Уксусная кислота и фенол сдвигают сигнал N(4) 1-бутилтетразола на 5–10 м. д. Это свидетельствует о том, что кислотно-основное взаимодействие в этих случаях останавливается на стадии образования комплекса за счет водородной связи. В случае серной кислоты сдвиг на 96 м. д. соответствует полному протонированию атома N(4) [27]. Величины смещения ХС при комплексообразовании с $AlEt_3$ (18–22 м. д.) соответствуют образованию довольно сильной донорно-акцепторной связи Al←N [97]. Более слабый комплексообразователь – $HgBr_2$ не вызывает изменений ХС атомов азота

Таблица 10

Рассчитанная методом MNDO π-электронная плотность на атомах азота нейтральных и протонированных молекул тетразолов

Соединение	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
1H-Тетразол	1,583	1,159	1,100	1,205
1H,4H-Тетразолий-катион	1,518	1,085	1,085	1,518
1H,5-Метилтетразол	1,580	1,161	1,100	1,203
1H,4H,5-Метилтетразолий-катион	1,530	1,087	1,088	1,530
1-Метилтетразол	1,577	1,156	1,101	1,205
4H,1-Метилтетразолий-катион	1,496	1,089	1,088	1,521
2-Изопропилтетразол	1,203	1,533	1,106	1,166
4H,2-Изопропилтетразолий-катион	1,200	1,343	1,089	1,496

1-аллил- и 1-фенилтетразолов, наблюдается лишь значительное уширение сигнала азота N(4). Следует отметить, что резонансная линия N(4) 1-бутилтетразола в серной кислоте (95 %) становится более высокопольной, чем сигнал пиррольного атома N(1). Последнее имеет место и при протонировании других азолов [27, 93], а также подтверждается расчетом: p_z-электронная плотность на атоме азота N(4) 4H,1-метилтетразолия выше, чем на атоме N(1) (см. табл. 10).

Заметное смещение в сторону сильного поля ХС N(3) (большее для 1-алкилтетразолов) может свидетельствовать о перераспределении p_z-электронной плотности в кольце таким образом, что на атоме азота N(3), соседнем с протонированным N(4), также несколько увеличивается p_z-электронная плотность. Последнее предположение согласуется с выводами авторов работы [99] о том, что протонирование тетразола связано в основном с увеличением силовой постоянной взаимодействия связей N(3)–N(4) и N(4)–C, которое должно привести к увеличению электронной плотности этого фрагмента кольца. Таким образом, если образование водородной и донорно-акцепторной связей сопровождается лишь небольшим изменением ХС атомов N(4) и N(3), то перенос протона (протонирование) приводит к изменению ХС всех атомов – экранируя в разной степени атомы N(4) и N(3) и деэкранируя N(1) и N(2). Подобный эффект наблюдается и при исчерпывающем алкилировании N-замещенных тетразолов диметилсульфатом [89], что позволяет надежно определить место кватернизации в тетразольном цикле.

Полученные нами результаты нашли подтверждение в ряде появившихся в последнее время работ [92, 93, 100–102] и использованы при обсуждении эффектов протонирования производных ряда азолов [27, 93]. Спектроскопия ЯМР ^{15}N успешно применена также для исследования направления алкилирования нитроазолов, включая тетразолы [103], и установления механизма металлотропных превращений в тетразольных комплексах пентаамминокобальта (III) [104, 105]. Совершенствование техники эксперимента и появление более чувствительных приборов, позволяющих получать различные КССВ, в том числе и дальние, дает возможность надежно идентифицировать структуры многих сложных N-замещенных тетразолов, включая мезоионные [93, 102, 106].

2.2. СПЕКТРЫ ЯМР ^{13}C И ^{1}H

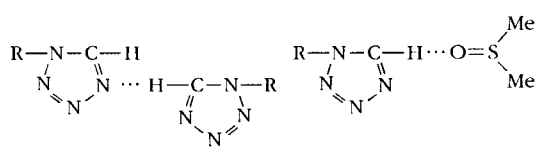
Литературные данные по спектроскопии ЯМР тетразолов, опубликованные до середины 90-х гг., рассмотрены в обзорах [107–109]. Больше других изучены спектры ЯМР ^{13}C и ^{1}H N-метил-, N- и C-фенилтетразолов. При этом простейшие N-замещенные тетразолы часто используются в качестве модельных при изучении строения N-незамещенных 5R-тетразолов, так как для них не характерны таутомерные превращения. Напомним, однако, что производные тетразола, содержащие в N-положении цикла такие подвижные группы, как CH_2NR_2, существуют в растворе в виде смеси 1- и 2-изомеров [110]. Описаны также примеры взаимопревращений 1- и 2-замещенных тетразолов под действием кватернизующих и протонирующих реагентов (см. [111] и цитируемую там литературу).

Из полученного нами массива спектроскопических данных для N-замещенных тетразолов выделены серии фенил- [112] и винилтетразолов [46, 62, 65, 67–69, 89, 113], которые детально обсуждены в соответствующих работах. Кратко рассмотрим возможность использования полученных и имеющихся в литературе данных для идентификации изомерных тетразолов с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^{1}H.

Весьма чувствительными к типу изомера являются ХС атомов углерода цикла (табл. 11). Сигналы 2-моно- и 2,5-дизамещенных тетразолов сдвинуты в слабое поле на 10,4±1,8 м. д. по сравнению с резонансами соответствующих 1- и 1,5-замещенных. При этом на величину ХС природа N-заместителя оказывает незначительное влияние и для большого ряда 1-монозамещенных тетразолов ХС ^{13}C находится при 140–145 м. д., а 2-монозамещенных тетразолов – 152–154 м. д. Для 1,5- и 2,5-дизамещенных тетразолов подобного интервала значений ХС не существует, так как его величина существенно зависит от природы заместителя при атоме C(5). Наблюдается характерный для ^{13}C [121] сдвиг в сильное поле в ряду заместителей $Me > CF_3 \geq Cl > Br > I$, а также некоторое увеличение деэкранирования в ряду *t*-Bu > cyclo-Pr > NH_2 > Ph > Me. Существенно, что отмеченная выше разница ХС изомеров в ~10 м. д. сохраняется. Эта разница контролируется электронной плотностью у атома C(5) и, как показано ранее, может быть предсказана [22].

Значения ХС заместителей также зависят от их положения в кольце. Алкильная группа при N(1) более экранирована (на 0,1–0,4 м. д. в спектрах ПМР и 2–6 м. д. в ^{13}C), чем в 2-изомерах [62, 102, 109, 122, 123]. Исключением является ХС углерода *t*-Bu-группы в 1,5- и 2,5-дитрет-бутилтетразолах, где разница составляет всего 0,36 м. д. [102]. Отметим, однако, что различие в ХС углерода цикла в этом случае остается максимальным (~ 12,2 м. д.).

Также различно положение сигналов протонов фрагмента C(5)H цикла для 1- и 2-монозамещенных тетразолов. Из-за большей величины отрицательного заряда на углеродном атоме 2-монозамещенных тетразолов (см. табл. 6) ХС связанных с ним протонов находится в более сильном поле, чем у 1-изомеров. Однако ХС этих протонов для 1-монозамещенных тетразолов, в отличие от 2-изомеров, сильно зависит от природы растворителя, а в случае слабодонорных растворителей и от концентрации (табл. 12), что можно объяснить ассоциацией молекул 1-монозамещенных тетразолов, например:



Собственная ассоциация для 2-монозамещенных тетразолов не характерна из-за меньших основности атома N(4) и подвижности атома водорода. Подтверждением служат сопоставительные криоскопические исследования 1- и 2-этилтетразолов (растворитель – бензол, объем раствора 23–24 мл, диапазон навесок 0,2–1 г),

Таблица 11

Значения ХС ЯМР ^{13}C атомов углерода цикла некоторых N-замещенных тетразолов 1(2)R,5R^1-CN_4

R и его положение в цикле	R^1	$\delta_{C(11)}$, м. д.	R и его положение в цикле	R^1	$\delta_{C(11)}$, м. д.
n-Alkyl C_1-C_8 (1)	H	143–143,5[а] 144,2–144,5[б]	*t*-Bu(1)	*t*-Bu	160,9[е]
n-Alkyl C_1-C_8 (2)	H	153,1–153,3[а] 153,3–154,1[б]	*t*-Bu(2)	*t*-Bu	173,1[е]
Ar (1)	H	141,7–142,7[в]	*t*-Bu(1)	Ph	153,4[е]
Ph (2)	H[в]	152,3[г]	*t*-Bu(2)	Ph	163,9[е]
p-$NH_2C_6H_4$ (2)	H	152,4[г]	Me(1)	CF_3	146,3[е]
p-$NO_2C_6H_4$ (2)	H	153,1[г]	Me(2)	CF_3	157,2[е]
NH_2(1)	H	142,7[д]	*t*-Bu(2)	CF_3	156,6[е]
NH_2(2)	H	151,2[д]	Me(1)	NH_2	155,8[г]
Me(1)	Me	151,4[е]	Me(2)	NH_2	167,2[г]
Me(2)	Me	162,0[е]	Me(1)	cyclo-Pr	156,6[е]
t-Bu(1)	Me	150,2[е]	Me(2)	cyclo-Pr	167,8[е]
t-Bu(2)	Me	161,4[е]	Me(1)	Aza[ж]	155,5[г]
Me(1)	*t*-Bu	160,8[е]	Me(2)	Aza[ж]	166,1[г]
Me(1)	Ph	153,2[е]	Aza(2)[ж]	Cl Br I	154,3[з] 144,1[г] 114,4[з]
Me(2)	Ph	163,8[е]	1,3-Диметил-5-винилтетразолий метилсульфат		162,6[з]
Vinyl(1)	I[и]	103,2[з]	1,5-Диметил-3-(2-метилцетан-4-он-2-ил)тетразолий перхлорат		162,8[г]
1-Метил-4-винилтетразолий метилсульфат		142,1[з]	1,4,5-Триметилтетразолий перхлорат		152,7[г]
1-Винил-3-метилтетразолий метилсульфат		149,3[з]	1,5-Диметил-3-трет-бутилтетразолий перхлорат		160,1[к]
1-Метил-4-винил-5-метилтетразолий метилсульфат		152,6[з]	1,5-Диметил-4-трет-бутилтетразолий перхлорат		152,7[к]

[а,б] Растворы в C_6D_6 и CD_3OD соответственно [62]).
[в] 1-Фенилтетразол и его 18 пара- и мета-замещенных [112].
[г] DMSO-d_6 [93, 114–117].
[д] $(CD_3)_2CO$ [119].
[е] $CDCl_3$ [102, 118].
[ж] 1-Азабицикло[2,2,2]октан [114, 115].
[з] CD_3OD [89, 115].
[и] Другие винилтетразолы [46, 62, 65, 68, 69].
[к] CD_3CN [120].

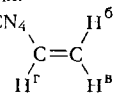
Таблица 12

Химические сдвиги протонов в спектрах ПМР некоторых N-монозамещенных тетразолов 1(2)R-CHN_4 и их зависимость от природы и концентрации растворителя

R и его положение в цикле	Растворитель	Концентрация, моль/л	Химические сдвиги, δ, м. д.			
			H_4	H_1	H_2	H_3[а]
Me(1)	$CDCl_3$	0,5	8,67	4,17		
	ДМФА-d_7	0,5	9,29	4,12		
Pr(1)	$CDCl_3$	0,5	8,65	4,40	1,96	0,96
	ДМФА-d_7	0,5	9,30	4,44	1,87	0,84
Allyl(1)	$CDCl_3$	0,05	8,60			
		0,1	8,61			
		0,2	8,63			
		0,5	8,67	5,16	6,08	5,46
		1,0	8,75	5,16	6,10	5,47
		1,5	8,82	5,17	6,09	5,48
	ДМФА-d_7	0,5	9,33	5,08	6,04	5,22
Me(2)	$CDCl_3$	0,5	8,45	4,38		
	ДМФА-d_7	0,5	8,87	4,40		
Pr(2)	$CDCl_3$	0,5	8,45	4,59	2,04	0,95
	ДМФА-d_7	0,5	8,89	4,65	1,94	0,85
Allyl(2)	$CDCl_3$	0,1	8,44	5,32	6,12	5,38
		0,5	8,45	5,32	6,11	5,39
		1,0	8,44	5,33	6,12	5,39
		1,5	8,44	5,33	6,12	5,40
	ДМФА-d_7	0,5	8,93	5,38	6,05	5,40
Vinyl(1)	$CDCl_3$	0,2	8,72	5,94[б]	5,38[в]	7,24[г]
		0,5	8,87	5,97	5,39	7,32
		1,0	9,08	6,00	5,41	7,36
		2,5	9,18	6,01	5,40	7,40
	без растворителя		9,64	6,20	5,58	7,68
	ДМСО-d_6	0,2	9,73	6,05	5,43	7,59
		0,5	9,75	6,06	5,42	7,60
		1,0	9,75	6,05	5,44	7,60
		2,5	9,76	6,07	5,43	7,61

[а] Для концевых протонов аллильной группы приведены средние значения.

[б,в,г] Здесь и ниже указаны значения для протонов винильной группы HCN_4



показавшие, что молекулярная масса 1-изомера линейно возрастает с увеличением массы навески и уже при концентрации 0,25 моль/л степень ассоциации 1-этилтетразола равна 1,5, в то время как молекулярная масса 2-этилтетразола практически не зависит от концентрации раствора и отвечает рассчитанному значению (98 у. е.). Отметим также, что образование H-связанных лент молекул 1-монозамещенных тетразолов доказано методом рентгеноструктурного анализа [38, 64].

Аналогичные зависимости ХС протонов C(5)H от концентрации 1- и 2-фенилтетразолов в $CDCl_3$ получены ранее в работе [66]. Они характерны и для других, не приведенных в табл. 12 N-монозамещенных тетразолов и могут быть рекомендованы для идентификации этих соединений, особенно в тех случаях, когда второй изомер отсутствует. Подобной зависимостью от природы растворителя следует, по-видимому, пользоваться с большей осторожностью. Так, если индуцируемый растворителем ХС ($\Delta C(5)H = \delta H_{(CD_3)_2SO} - \delta H_{CDCl_3}$) для серии 1-арилтетразолов достигает значений 1,1–1,26 м. д., а для 2-арилтетразолов только 0,56–0,75 м. д. [66], т. е. различается

почти вдвое, то в случае N-метилтетразолов это различие составляет всего 0,16 м. д., а для этиловых эфиров N-тетразолилуксусных кислот – 0,10 м. д. [124].

Для оценки индивидуальности N-замещенных тетразолов могут быть также использованы характерные особенности спектров ЯМР ^{1}H отдельных типов соединений. К ним относится высокополевой сдвиг орто-протонов фенильного кольца различных С- и 1-фенилтетразолов относительно мета- и пара-протонов 2-изомеров, отсутствующий или в меньшей степени характерный для 1-изомеров и являющийся следствием интераннулярного сопряжения [107, 118]. Это явление, существенным образом зависящее от природы заместителя в фенильном кольце, а поэтому имеющее свои исключения, исследовано на ряде N-замещенных 5-фенилтетразолов [119, 125, 126], N-фенилтетразолов [66, 116] и солях тетразолия [127–130]. Для идентификации этильных производных тетразола, включая соли тетразолия, могут быть использованы величины внутренних ХС протонов этильных групп ($\Delta = \delta_{CH3} - \delta_{CH2}$), которые, как следует из полученных нами и литературных данных, в случае 2-изомеров и 1,3-солей тетразолия имеют бóльшие значения, чем для соответствующих 1-изомеров и 1,4-солей [62, 128, 129]. Однако специальных исследований этого ряда производных тетразола не имеется и использовать эти различия для идентификации новых соединений необходимо с учетом значительного влияния на ХС диамагнитной анизотропии заместителя.

Анализ полученных в работе и имеющихся в литературе данных по ЯМР ^{13}C и ^{1}H спектроскопии солей тетразолия [120, 127–137] показывает такое же существенное различие в величинах ХС углерода цикла 1,4(1,4,5)- и 1,3(1,3,5)-замещенных солей (7–13 м. д.), как и в случае неионных N-замещенных тетразолов. При этом кватернизация по α-атому азота N-замещенных тетразолов мало сказывается на величине ХС углерода (~1–4 м. д.), а кватернизация по β-атому – существенно (сдвиг в слабое поле на 7–10 м. д.). Небольшая величина ХС атома углерода при кватернизации по положению N(4) обусловлена, по-видимому, противоположным действием двух эффектов – влиянием электроотрицательной группы $-N^+=$ (сдвиг в слабое поле) и уменьшением в образующемся катионе порядка связи N–C в силу ее поляризации (сдвиг в сильное поле [70]). Соответствующие дизамещенные соли отличаются от тризамещенных сдвигом сигнала атома углерода цикла в сильное поле на ~10 м. д. Для солей 5-незамещенных тетразолов характерен сильный высокополевой сдвиг (10,5–11,5 м. д.) сигналов протона С(5) и резкое, на ~20 единиц, увеличение констант $^1J(^{13}C–^1H)$ по сравнению с исходными N-замещенными тетразолами. При этом величины ХС протонов для 1,3- и 1,4-солей существенно различаются. Для идентификации солей с помощью спектров ПМР часто также используют характерные ХС заместителей, обусловленные магнитной эквивалентностью или неэквивалентностью групп, а в случае фенил- и винилтетразолов и электронным взаимодействием между ненасыщенными фрагментами молекул.

Естественно, что наиболее полную информацию о строении изомерных тетразолов можно получить при использовании, наряду с химическими сдвигами ЯМР ^{15}N, ^{13}C и ^{1}H, различных констант спин-спинового взаимодействия [102,138,139], а также других данных, полученных с помощью современной техники ЯМР (NOE, INEPT, DEPT и др.) [93, 124, 140].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П.* Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М., 1989.
2. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М., 1990.
3. *Войтюк А. А., Близнюк А. А.* // Журн. структ. химии. 1992. Т. 33, № 6. С. 157–183.
4. *Гапоник П. Н.* Синтез и свойства N-замещенных тетразолов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1998. С. 185–214.
5. *Fos E., Vilarrasa J., Fernandez J.* // J. Org. Chem. 1985. V. 50, № 24. P. 4894–4899.
6. *Mo O., de Paz J. L. G., Yanez M.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90, № 22. P. 5597–5601.
7. *Alcami M., Mo O., Yanez M.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93, № 10. P. 3923–3928.
8. *Alcami M., Mo O., Yanez M.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96, № 7. P. 3022–3029.
9. *Del Valle J. C., de Paz J. L. G.* // J. Mol. Struct. 1992. V. 254. P. 481–491.
10. *Akutsu Y., Tamura M.* // J. Energ. Mater. 1993. V. 11, № 3. P. 205–217.
11. *Островский В. А., Ерусалимский Г. Б., Щербинин М. Б.* // Журн. орган. химии. 1993. Т. 29, вып. 7. С. 1297–1302.
12. *Островский В. А., Ерусалимский Г. Б., Щербинин М. Б.* // Журн. орган. химии. 1995. Т. 31, вып. 9. С. 1422–1431.
13. *Bean G. P.* // J. Org. Chem. 1998. V. 63, № 8. P. 2497–2506.
14. *Schroeder M. A., Makino R. C., Tolles W. M.* // Tetrahedron. 1973. V. 29, № 22. P. 3463–3468.
15. *Schroeder M. A., Makino R. C.* // Tetrahedron. 1973. V. 29, № 22. P. 3469–3489.
16. *Шурухин Ю. В., Клюев Н. А., Островский В. А. и др.* // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20, вып. 11. С. 2458–2464.
17. *Коваленко А. Л., Островский В. А., Целинский И. В.* // Журн. орган. химии. 1992. Т. 28, вып. 3. С. 573–578.
18. *Островский В. А., Панина Н. С., Колдобский Г. И. и др.* // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15, вып. 4. С. 844–847.
19. *Вайнберг Н. Н., Краюшкин М. М., Жулин В. М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 8. С. 2041–2043.
20. *Foces-Foces C., Cano F. H., Claramunt R. M. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1990. № 2. P. 237–244.
21. *Claramunt R. M., Sanz D., Catalan J et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1993. P. 1687–1699.
22. *Nelson J. H., Takach N. E., Henry R. A. et al.* // Magn. Res. Chem. 1986. V. 24. P. 984–994.
23. *Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Маилян Н. Ш. и др.* // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38, № 12. С. 751–755.
24. *Кижняев В. Н., Круглова В. А., Шиверновская О. А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 10. С. 2234–2238.
25. *Cheney B. V.* // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 773–779.
26. *Jursic B. S., Zdravkovski Z.* // J. Mol. Struct. 1994. V. 309. P. 241–247.
27. *Claramunt R. M., Sanz D., Boyer G. et al.* // Magn. Res. Chem. 1993. V. 31. P. 791–800.
28. *Koren A. O., Gaponik P. N., Ostrovskii V. A.* // Int. J. Chem. Kinet. 1995. V. 27. P. 919–924.
29. *Никишев Ю. Ю., Сайфуллин И. Ш., Ключников О. Р.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 6. С. 969–971.
30. *Nguyen M. T., Leroy G., Sana M., Elguero J.* // J. Heterocycl. Chem. 1982. V. 19. P. 943–944.
31. *Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Maruda I. I. et al.* // Polish J. Chem. 1998. V. 72, № 10. P. 2247–2253.
32. *Ивашкевич О. А., Тузик А. А., Лесникович А. И.* // Докл. НАН Беларуси. 1995. Т. 39, № 3. С. 54–58.

33. *Lumbroso H, Liegeois C., Pappalardo G. S., Grassi A.* // J. Mol. Struct. 1982. V. 82. P. 283–294.
34. *Gleiter R., Veszpremi T., Quast H.* // Chem. Ber. 1989. Bd. 122. S. 985–991.
35. *Bojarska-Olejnik E., Stefaniak L., Witanowski M., Webb G. A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. V. 59, № 10. P. 3263–3265.
36. *Awadallah A., Kowski K., Rademacher P.* // J. Heterocycl. Chem. 1997. V. 34, № 1–2. P. 113–122.
37. *Пеньковский В. В., Вовна В. И., Дашковская Е. В. и др.* // Журн. орган. химии. 1991. Т. 27, вып. 1. С. 148–153.
38. *Palmer M. H., Parsons S.* // Acta Cryst. 1996. V. C52. P. 2818–2822.
39. *Jimenez-Sandoval O., Cea-Olivares R., Hernandes-Ortega S., Silaghi-Dumitrescu I.* // Heteroarom Chem. 1997. V. 8, № 4. P. 351–359.
40. *Kurz D., Reinhold J.* // J. Mol. Struct (Theochem). 1999. V. 492, № 1–3. P. 187–196.
41. *Ohno Y., Arai M., Tamura M., Matsunaga T.* // Kayaku gakkaishi. 1999. V. 60, № 5. P. 212–219.
42. *Chen Z. X., Xiao H. M., Xiao J. M., Chiu Y. N.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103, № 40. P. 8062–8066.
43. *Chen Z., Xiao H.* // Propellants, Explos., Pyrotechn. 1999. V. 24, № 5. P. 319–324.
44. *Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Koren A. O. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 1992. V. 43. P. 813–826.
45. *Ивашкевич О. А., Тузик А. А., Гапоник П. Н.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1996. № 1. С. 48–52.
46. *Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вадим Э., Матулис Виталий Э.* // Докл. НАН Беларуси. 2000. Т. 44, № 2. С. 62–65.
47. *Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вадим Э., Матулис Виталий Э.* // Журн. общ. химии. 2001 (в печати).
48. *Козыро А. А., Симирский В. В., Красулин А. П. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 3. С. 656–661.
49. *Солдатова Т. В., Козыро А. А., Кабо Г. Я. и др.* // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горьковского ун-та, Горький, 1989. С. 90–95.
50. *Солдатова Т. В., Красулин А. П., Корень А. О., Гапоник П. Н.* // Термодинамика органических соединений: Тез. докл. VI Всесоюз. конф. Мн., 1990. С. 32.
51. *Островский В. А., Колдобский Г. И.* // Росс. хим. журн. 1997. № 2. С. 84–98.
52. *Pedley J. B.* Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. V. 1. Publ. Thermodynamics Research Center College Station. Texas, USA, 1994. P. 113–115, 182, 183.
53. *Wong M. W., Leung-Toung R., Wentrup C.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 2465–2472.
54. *El-Bakali Kassimi N., Doerksen R. J., Thakkar A.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99, № 34. P. 12790–12796.
55. *Островский В. А., Серебрякова Н. М., Колдобский Г. И., Одокиенко С. С.* // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20, вып. 11. С. 2464–2468.
56. *Lumbroso H., Cure J., Butler R. N.* // J. Heterocycl. Chem. 1980. V. 17. P. 1373–1376.
57. *Kaufman M. H., Ernsberger F. M., McEwan W. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78, № 17. P. 4197–4201.
58. *Kaufman M. H., Woodman A. L.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 508–509.
59. *Мельников А. А., Соколова М. М., Первозванская М. А., Мельников В. В.* // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15, вып. 9. С. 1861–1866.
60. *Garsia J., Vilarrasa J.* // Heterocycles. 1988. V. 27, № 8. P. 1803–1807.
61. *Колдобский Г. И., Солдатенко Л. С., Герасимова Е. С. и др.* // Журн. орган. химии. 1997. Т. 33, вып. 12. С. 1854–1866.

62. *Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Бубель О. Н и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1989. № 1. С. 33–40.

63. *Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ляхов А. С.* // Химия гетероцикл. соединений. 2000. № 3. С. 387–395.

64. *Lyakhov A. S., Ivashkevich D. O., Gaponik P. N. et al.* // Acta Cryst. 2000. V. C56. P. 256–257.

65. *Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Биба В. И и др.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 1. С. 55–60.

66. *Könnecke A., Behrendt S., Lippmann E.* // J. Prakt. Chem. 1977. Bd. 319, № 3. S. 408–418.

67. *Ивашкевич О. А. Гапоник П. Н., Науменко В. Н.* // Химия гетероцикл. соединений. 1987. № 2. С. 236–237.

68. *Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Bubel O. N., Kovalyova T. B.* // Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 1363–1372.

69. *Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Kovalyova T. B. et al.* // Makromol. Chem. 1992. V. 193. P. 1369–1376.

70. *Пожарский А. Ф.* Теоретические основы химии гетероциклов. М., 1985.

71. *Гапоник П. Н., Науменко В. Н., Григорьев Ю. В., Мадзиевская Т. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1995. № 1. С. 9–10.

72. *Каравай В. П., Гапоник П. Н.* // Химия гетероцикл. соединений. 1991. № 1. С. 66–71.

73. *Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В., Каравай В. П.* // Металлорг. химия. 1988. Т. 1, № 4. С. 846–848.

74. *Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В., Корень А. О.* // Химия гетероцикл. соединений. 1988. № 12. С. 1699.

75. *Андрианов В. Г., Шохен М. А., Еремеев А. В.* // Химия гетероцикл. соединений. 1989. № 4. С. 508–511.

76. *Симкин Б. Я., Глуховцев М. Н.* // Химия гетероцикл. соединений. 1989. № 12. С. 1587–1603.

77. *Колдобский Г. И., Островский В. А., Гидаспов Б. В.* // Химия гетероцикл. соединений. 1980. № 7. С. 867–879.

78. *Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В., Андреева Т. Н., Маруда И. И.* // Химия гетероцикл. соединений. 1995. № 7. С. 915–925.

79. *Кулак А. А., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 232–236.

80. *Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Красицкий В. А. и др.* // Журн. общ. химии. 2001 (в печати).

81. *Wofford D. S., Forkey D. M., Russel J. G.* // J. Org. Chem. 1982. V. 47, № 26. С. 5132–5137.

82. *Stefaniak L., Roberts J. D., Witanowski M., Webb G. A.* // Org. Magn. Res. 1984. V. 22, № 4. С. 215–220.

83. *Martin G. J., Martin M. L., Gouesnard J.-P.* ^{15}N NMR Spectroscopy / Eds P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld. Berlin, 1981.

84. *Б. В. Иоффе, И. Г. Зенкевич, М. А. Кузнецов, И. Я. Берштейн.* Новые физические и физико-химические методы исследования органических соединений. Л., 1984.

85. *Von Philipsborn W., Muller R.* // Angew. Chem. 1986. V. 98, № 5. S. 381–412.

86. *Беленький Л. И., Чувылкин Л. Д.* // Химия гетероцикл. соединений. 1996. № 11/12. С. 1535–1563.

87. *Беленький Л. И.* // Химия гетероцикл. соединений. 1986. № 6. С. 749–773.

88. *Naumenko V. N., Koren A. O., Gaponik P. N.* // Magn. Res. Chem. 1992. V. 30, № 6. P. 558–560.

89. *Gaponik P. N, Ivashkevich O. A., Naumenko V. N. et al.* // Spectrochim. Acta. 1993. V. 49A, № 1. P. 135–143.
90. *Мардыкин В. П., Гапоник П. Н., Попов А. Ф.* // Успехи химии. 1979. Т. 48, вып. 5. С. 905–931.
91. *Witanowski M., Stefaniak L., Januszewski H. et al.* // Tetrahedron. 1972. V. 28. P. 637–653.
92. *Markgraf J. H., Sadighi J. P. A* // Heterocycles. 1995. V. 40, № 2. P. 583–595.
93. *Bocian W., Jazwinski J., Kozminski W. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1994. P. 1327–1332.
94. *Марч Дж.* Органическая химия. Реакции, механизмы и структура: В 4 т. Т. 1. М., 1987.
95. *Бжезовский В. М., Калабин Г. А., Алиев И. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 7. С. 1525–1531.
96. *Афонин А. В., Воронов В. К., Домнина Е. С. и др.* // Химия гетероцикл. соединений. 1991. № 8. С. 1055–1059.
97. *Buchanan G. W.* // Tetrahedron. 1989. V. 45, № 3. P. 581–604.
98. *Witanowski M., Biedrzycka Z., Sicinska W., Grabowski Z.* // J. Magn. Res. 1998. V. 131, № 1. P. 54–60.
99. *Соколова М. М., Островский В. А., Колдобский Г. И. и др.* // Журн. орган. химии. 1974. Т. 10, вып. 5. С. 1085–1088.
100. *Janiak C, Scharmann T. G., Green J. C. et al.* // Chem. Eur. J. 1996. V. 2, № 8. P. 992–1000.
101. *Claramunt R. M., Sanz D., Lopez C. et al.* // Magn. Res. Chem. 1997. V. 35. P. 35–75.
102. *Sveshnikov N. N., Nelson J. H.* // Magn. Res. Chem. 1997. V. 35. P. 209–212.
103. *Семенов В. В., Уграк Б. И., Шевелев С. А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 8. С. 1827–1837.
104. *Hubinger S., Hall J. H., Purcell W. L.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 2394–2398.
105. *Jackon W. G., Cortez S.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 1921–1927.
106. *Kozminski W., Jazwinski J., Stefaniak L., Webb G. A.* // Magn. Res. Chem. 1994. V. 32. P. 746–748.
107. *Колдобский Г. И., Островский В. А., Поплавский В. С.* // Химия гетероцикл. соединений. 1981. № 10. С. 1289–1326.
108. *Колдобский Г. И., Островский В. А.* // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 10. С. 847–865.
109. *Butler R. N. Tetrazoles* / Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: 11 Volume Set. / Eds-in-Chief A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven. N.-Y, 1996. V. 4. Chap. 4.17. P. 621–677.
110. *Katritzky A. R., Jozwiak A., Lue P. et al.* // Tetrahedron. 1990. V. 46, № 2. P. 633–640.
111. *Гапоник П. Н., Войтехович С. В.* // Журн. орган. химии. 1998. Т. 34; вып. 5. С. 788–790.
112. *Karavai V. P., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A.* // Magn. Res. Chem. 1989. V. 27. P. 611–615.
113. *Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н.* // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30, № 6. С. 523–526.
114. *Wadsworth H. J., Jenkins S. M., Orlek B. S. et al.* // J. Med. Chem. 1992. V. 35, № 7. P. 1280–1290.
115. *Jenkins S. M., Wadsworth H. J., Bromidge S. et al.* // J. Med. Chem. 1992. V. 35, № 13. P. 2392–2406.
116. *Könnecke A., Lippmann E., Kleinpeter E.* // Tetrahedron. 1976. V. 32, № 4. P. 499–502.
117. *Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ляхов А. С., Маруда И. И.* // Химия гетероцикл. соединений. 1999. № 9. С. 1222–1229.
118. *Корень А. О., Гапоник П. Н.* // Химия гетероцикл. соединений. 1990. № 12. С. 1643–1647.
119. *Könnecke A., Kleinpeter E.* // Org. Magn. Res. 1979. V. 12, № 12. P. 667–672.
120. *Quast H., Bieber L., Meichner G.* // Lieb. Ann. Chem. 1987. № 5. S. 469–475.

121. *Леви Г., Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М., 1975. 296 с.
122. *Begtrup M., Elguero J., Faure R. et al.* // Magn. Res. Chem. 1988. V. 26. P. 134–151.
123. *Spear R. J.* // Austral. J. Chem. 1984. V. 37. P. 2453–2468.
124. *Holzer W., Jager C.* // Monatsh. Chem. 1992. V. 123. P. 1027–1036.
125. *Takach N. E., Holt E. M., Alcock N. W et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102, № 9. P. 2968–2978.
126. *Alexander J., Renyer M. L., Rork G. S.* // J. Pharm. Sci. 1994. V. 83, № 6. P. 893–897.
127. *Carboni B., Carrie R.* // Tetrahedron. 1984. V. 40, № 20. P. 4115–4126.
128. *Könneke A., Lippman E.* // Z. Chem. 1977. Bd. 17. H. 7. S. 261–262.
129. *Lee L. A., Wheeler J. W.* // J. Org. Chem. 1972. V. 37, № 3. P. 348–351.
130. *Könneke A., Lippman E., Kleinpeter E.* // Tetrahedron. 1977. V. 33. P. 1399–1403.
131. *Боев В. И., Красникова Е. М., Москаленко А. И. и др.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, вып. 6. С. 1386–1392.
132. *Araki S., Yamamato K., Yagi M. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 1998. P. 121–127.
133. *Moderhack D., Bode D.-O.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1992. P. 1483–1487.
134. *Широбоков И. Ю., Чекушина М. В., Островский В. А. и др.* // Химия гетероцикл. соединений. 1988. № 4. С. 502–506.
135. *Fischer G. W.* // J. Prakt. Chem. 1989. Bd. 331. H. 6. S. 885–1020.
136. *Семенов В. В., Богданов В. С., Эльянов Б. С. и др.* // Химия гетероцикл. соединений. 1982. № 8. С. 1118–1124.
137. *Bortels-Keith J. R., Burgess M. T., Stevenson J. M.* // J. Org. Chem. 1977. V. 42, № 23. P. 3725–3731.
138. *Jazwinski J., Kozminski W., Stefaniak L., Webb G. A.* // Spectroscopy. 1994. V. 12. P. 21–23.
139. *Blunden S. J., Mahon M. F., Molloy K. C., Waterfield P. C.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 2135–2143.
140. *Yokoyama M., Hirano S., Matsushita M. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans 1. 1995. P. 1747–1753.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541+658.567+66.01

Г. Я. КАБО, А. В. БЛОХИН, Е. В. ПАВЛЕЧКО

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ДЫРОК В ЖИДКОСТЯХ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И СТЕКЛОВАНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Для многих органических веществ при фазовых переходах «кристалл (стекло) → жидкость → газ» происходят дискретные изменения термодинамических и физических свойств, характер которых может быть проиллюстрирован рис. 1, 2. Интерпретация причин изменения свойств при фазовых переходах чистых веществ обычно проводится на основе оценок степени разупорядоченности молекул в соответствующих фазах [1], снятия запретов на внутреннее вращение волчков в молекулах и замены решеточных колебаний кристаллов на поступательные и вращательные степени свободы в жидкостях и газах. Однако учета перечисленных факторов недостаточно даже для качественного объяснения эволюции некоторых свойств веществ при фазовых переходах и ответа на следующие вопросы:

1. Почему коэффициенты теплового расширения для жидкостей $\alpha_{ж} = \frac{1}{V_{ж}}\left(\frac{\partial V_{ж}}{\partial T}\right)_{p}$ в несколько раз больше, чем для кристаллов?

2. Почему теплоемкости большинства органических жидкостей превышают теплоемкости соответствующих кристаллов и газов, хотя для энтропии характерно соотношение $S^{\circ}_{кр}(T) < S^{\circ}_{ж}(T) < S^{\circ}_{г}(T)$?

3. Чем объяснить большой скачок теплоемкости при переходе «стекло → переохлажденная жидкость», хотя структура этих фаз вблизи T_g различается мало?

Названные выше особенности свойств жидкостей можно объяснить, используя дырочную теорию жидкостей, согласно которой объем жидкостей равен сумме объемов собственно молекул и дырок

$$V_{ж}(T) = N'_{м}V_{м} + N'_{д}V_{д}, \qquad (1)$$

где $N'_{м}$, $N'_{д}$ – число молей молекул и дырок; $V_{м}$, $V_{д}$ – объем 1 моля молекул и 1 моля дырок соответственно. Тогда, согласно Хираи и Эйрингу [2], коэффициент объемного расширения жидкости

$$\alpha_{ж} = \frac{1}{V_{ж}}\left(\frac{\partial V_{ж}}{\partial T}\right)_{p} \qquad (2)$$

можно представить как сумму

$$\alpha_{ж} = \alpha_{анг.} + \alpha_{д}, \tag{3}$$

где $\alpha_{анг.}$ – ангармонический вклад в коэффициент объемного расширения, $\alpha_{д}$ – дырочная составляющая $\alpha_{ж}$. Ангармоническая часть коэффициента объемного расширения жидкостей вблизи температур фазовых переходов подобна решеточной составляющей для кристаллов или стекол

$$\alpha_{анг.} = \frac{1}{V_{м}}\left(\frac{\partial V_{м}}{\partial T}\right)_{P} \approx \frac{1}{V_{кр}}\left(\frac{\partial V_{кр}}{\partial T}\right)_{P}. \tag{4}$$

Дырочная составляющая коэффициента расширения обусловлена изменением при нагревании количества дырок в жидкости $N'_{д}(T)$. При допущении постоянства отношения объемов молекулы и дырки (или 1 моля молекул и дырок) в жидкости $n = V_{м}/V_{д} \approx \text{const}$ для равновесной жидкости в работе [2] получено

$$RT \ln \frac{N_{д}V_{д}}{V_{0} + N_{д}V_{д}} + RT \ln \sigma + \Delta_{h}H = 0, \tag{5}$$

где $N_{д}V_{д}$ – объем дырок; $V_{0} + N_{д}V_{д}$ – объем жидкости при температуре T; $N_{д}$ – количество дырок в молях на 1 моль молекул,

$$\ln \sigma = \frac{n}{n + N_{д}}\left(1 - \frac{1}{n}\right) - \frac{\Delta_{д}S}{R}, \tag{6}$$

где $\Delta_{д}S$ и $\Delta_{д}H$ – энтропия и энтальпия образования 1 моля дырок соответственно.

Для определения термодинамических параметров образования дырок на основании уравнения (5), как было показано нами [3], необходимы данные по температурной зависимости мольного объема жидкости. Достоверность определения $\Delta_{д}H$ и $\Delta_{д}S$ возрастает, если учесть вклад изменения объема молекул жидкости за счет ангармоничности (4).

Количество дырок в равновесной жидкости увеличивается при возрастании температуры, что должно приводить к соответствующему изменению теплоемкости жидкости

$$\Delta_{д}C_{P} = \left(\frac{\partial(\Delta_{д}H \cdot N_{д})}{\partial T}\right)_{P}. \tag{7}$$

Можно показать, что $\Delta_{д}C_{P}$ составляет существенную часть изменения теплоемкости $\Delta^{*}_{кр}C_{P}$, $\Delta^{*}_{ст}C_{P}$, $\Delta^{*}_{г}C_{P}$ при переходах соответственно «кристалл → жидкость», «стекло → жидкость» и «газ → жидкость», которые определяются по результатам калориметрических измерений и расчетов методами статистической термодинамики.

Для ответа на поставленные выше вопросы нами определены теплоемкости кристаллов, стеклообразных и жидких эфиров циклогексанола – формиата (I), ацетата (II), бутирата (III) и валерата (IV), проведены измерения температурной зависимости плотности жидких эфиров I–IV и выполнен термодинамический анализ эволюций их свойств при фазовых переходах.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

1.1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Циклогексиловые эфиры были синтезированы этерификацией циклогексанола соответствующими кислотами. В качестве катализаторов реакции использовались концентрированные растворы соляной и серной кислот. I и II очищали перегонкой при атмосферном давлении. Поскольку температуры кипения I и циклогексанола близки, то остатки непрореагировавшего циклогексанола предварительно удалялись из реакционной смеси путем промывания горячей дистиллированной водой. Очистка III и IV достигалась фракционной перегонкой при пониженном давлении (P = 4 кПа). По данным ГЖХ, чистота препаратов составила 99,5 % (мас.) для IV и не менее 99,9 % (мас.) для остальных эфиров. По кривым плавления чистота веществ была 99,5 % (мол.) для I, 98,4 % (мол.) для III и 99,2 % (мол.) для IV.

1.2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Теплоемкость и энтальпии фазовых переходов веществ в конденсированном состоянии в интервале 5–310 K определены в вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-1, изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва). Калориметрические ампулы с жидкими образцами массой 0,90825 г для I, 0,51808 г для II, 0,88950 г для III и 0,56140 г для IV после дегазации в вакууме и заполнения теплообменным газом – гелием – герметизировались при помощи индиевого уплотнения. В опытах использовались две калориметрические ячейки с объемами 0,6 $см^3$ (в случае II и IV) и 1,0 $см^3$ (в случае I и III). Температура измерялась железородиевыми термометрами сопротивления R_{01} = 45,32 Ом и R_{02} = 101,83 Ом соответственно, расположенными на внутренней поверхности адиабатических экранов. Адиабатический режим поддерживался с использованием в качестве датчика разности температур экрана и калориметрической ампулы четырехспайной дифференциальной термопары.

Надежность работы калориметра подтверждена измерениями теплоемкости бензойной кислоты марки К-1 (99,995 %) и меди особой чистоты ОСЧ-11-4 (99,995 %). Относительная погрешность измерения теплоемкости в интервале 40–320 K составляет ±0,4 %, постепенно увеличивается при понижении температуры от 40 K и становится равной ±2 % в интервале 5–10 K. Надежность калориметрических измерений также подтверждается хорошим соответствием наших результатов по измерению теплоемкости циклопентанола в интервале 80–300 K [4] и хлорциклогексана в интервале 10–300 K [5] с данными аналогичных измерений [6, 7] соответственно.

1.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТЕКЛОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВЕЩЕСТВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Температурные зависимости теплоемкости циклогексиловых эфиров в конденсированном состоянии в интервале 5–310 К представлены на рис. 1, 2. Установлено, что при понижении температуры от 300 К со скоростью 0,02–0,03 $К \cdot с^{-1}$ жидкости всех исследуемых соединений переохлаждаются и образуют стеклообразные фазы. Спонтанная кристаллизация стекол начиналась после их перехода в переохлажденное жидкое состояние при температурах на 5–23 К выше температур их стеклования. Для получения полностью закристаллизованных образцов калориметр выдерживался в течение 3–4 ч при температурах на 20–30 К ниже температуры плавления до тех пор, пока не прекращалось спонтанное выделение теплоты за счет кристаллизации вещества.

Нами были предприняты попытки измерить теплоемкость переохлажденных жидких эфиров в сериях отдельных опытов после их предварительного охлаждения до температур выше температур спонтанной кристаллизации переохлажденных жидкостей, полученных нагреванием стекол. Экспериментальные значения теплоемкости жидкости во всем интервале от температуры стеклования до температуры плавления удалось получить только для I. Во всех остальных случаях существуют области, недоступные для измерений из-за того, что нагрев в главном периоде калориметрического опыта инициирует кристаллизацию переохлажденных фаз. Для IV эта область достигает максимального значения в 35 К (от 165 К до 200 К). Значения теплоемкости в этих интервалах получены методом интерполяции и обозначены на рис. 1, 2 пунктирными линиями.

По результатам измерений вычислены термодинамические характеристики циклогексиловых эфиров, представленные в табл. 1. Экстраполяция теплоемкости кристалла и стекла при $T < 5$ К выполнена на основании уравнения Дебая $C_{v,m} = 3 \cdot R \cdot D(\Theta_D / T)$, где Θ_D – усредненное значение характеристической температуры Дебая, полученное по экспериментальным значениям теплоемкости в интервале 5–12 К. Температуры плавления I, III и IV установлены методом фракционного плавления образца. Энтальпии плавления соединений определены как сред-

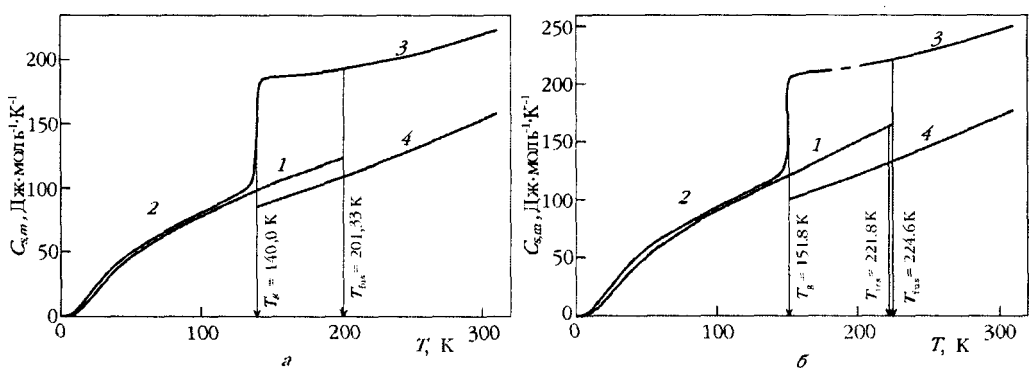


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости: *а* – циклогексилформиата и *б* – циклогексилацетата. Кривые: *1* – кристалл, *2* – стекло, *3* – жидкость и переохлажденная жидкость, *4* – идеальный газ

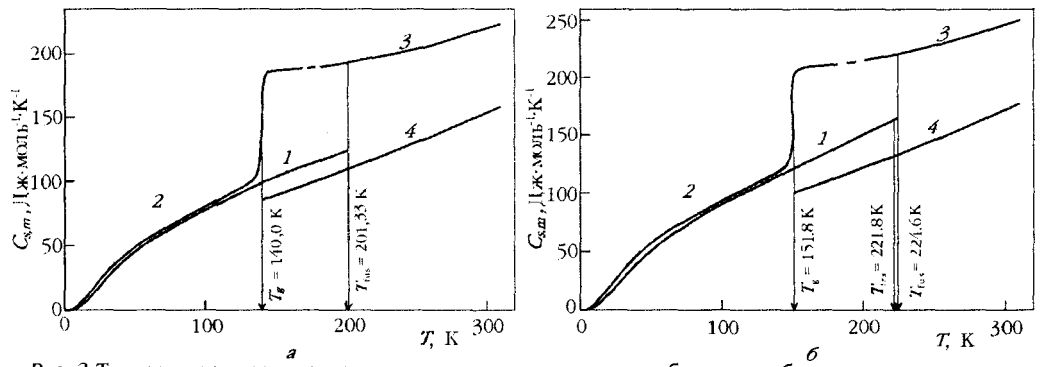


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости: *а* – циклогексилбутирата и *б* – циклогексилвалерата. Кривые: *1* – кристалл, *2* – стекло, *3* – жидкость и переохлажденная жидкость, *4* – идеальный газ

ние в сериях отдельных опытов, в которых вещество в результате непрерывного ввода теплоты нагревалось от температуры на 30–40 К ниже температуры плавления до температуры на 5–10 К выше температуры плавления. Скачки теплоемкости при плавлении $\Delta^{*}_{кр}C_s(T_{fus})$ рассчитаны путем экстраполяции температурных зависимостей теплоемкости кристаллической и жидкой фаз до и после фазового перехода соответственно на температуру плавления.

Из всех изученных веществ только II имеет твердофазный переход «крII → крI» перед плавлением. Из-за малой разности между температурами твердофазного перехода и плавления II (примерно 2,8 К, см. табл. 1) этот переход происходит в области предплавления вещества, что проявляется в аномально высоких значениях теплоемкости крI даже после его выдерживания в течение 12 ч при температурах 222–223 К. В связи с этим определить температуру плавления II методом фракционного плавления оказалось невозможным, и она была найдена экстраполяцией температурной зависимости эффективной теплоемкости вещества на нисходящей ветви пика плавления на кривую теплоемкости жидкости с учетом поправки на чистоту образца и составила T_{fus} = (224,6 ± 0,1) К. Указанная особенность термического поведения II позволяет также определить точно лишь сумму энтальпий его твердофазного перехода и плавления. Среднее значение этой суммы по результатам трех опытов составило $(\Delta_{trs}H^{\circ}_m + \Delta_{fus}H^{\circ}_m) = (13224 \pm 43)$ Дж·моль$^{-1}$, а значения ее отдельных составляющих ($\Delta_{trs}H^{\circ}_m$ и $\Delta_{fus}H^{\circ}_m$, см. табл. 1) были оценены ориентировочно путем интегрирования эффективной теплоемкости вещества в области фазовых переходов.

За температуры стеклования T_g (см. табл. 1) приняты значения, соответствующие средней теплоемкости веществ в области их стеклования. Скачки теплоемкости при переходе «стекло → переохлажденная жидкость» $\Delta^{*}_{ст}C_s(T_g)$ рассчитаны путем экстраполяции температурных зависимостей теплоемкости стекловидной и метастабильной фаз до и после области стеклования соответственно на T_g. Разности теплоемкостей между переохлажденной жидкостью и кристаллом при температурах стеклования веществ $\Delta^{*}_{ст}C_s(T_g)$ получены аналогичным образом. Из данных табл. 1 видно, что в ряду II–IV значения $\Delta^{*}_{ст}C_s(T_g)$ и $\Delta^{ж}_{ст}C_s(T_g)$ увеличиваются достаточно регулярно: примерно на (9,7 ± 0,4) и (12,5 ± 1,6) Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ на каждую дополнительную CH_2-группу. Напротив, эти скачки теплоемкости для I и II практически одинаковы в пределах погрешности их определения.

Таблица 1

Термодинамические характеристики фазовых переходов циклогексиловых эфиров в конденсированном состоянии

Свойство	I	II	III	IV
Кристалл				
Θ_D / К	87,7 ± 0,1	90,7 ± 0,1	71,3 ± 0,1	76,3 ± 0,1
T_{trs} / К	—	221,8 ± 0,1	—	—
$\Delta_{trs}H^o_m$ / (Дж·моль$^{-1}$)	—	5230 ± 38	—	—
$\Delta_{trs}S^o_m$ / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	—	23,58 ± 0,17	—	—
T_{fus} / К	201,33 ± 0,01	224,6 ± 0,1	219,60 ± 0,14	222,40 ± 0,08
$\Delta_{fus}H^o_m$ / (Дж·моль$^{-1}$)	10490 ± 32	7994 ± 33	16574 ± 40	18315 ± 39
$\Delta_{fus}S^o_m$ / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	52,10 ± 0,16	35,59 ± 0,15	75,47 ± 0,19	82,35 ± 0,18
$\Delta^*_{кр}C_s(T_{fus})$ / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	69,7 ± 0,9	55,5 ± 1,1	77,5 ± 1,3	75,3 ± 1,5
$\Delta^*_{кр}C_s(T_g)$ / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	87,9 ± 1,1	87,1 ± 1,3	115,2 ± 1,5	126,1 ± 1,6
Стекло				
Θ_D / К	69,9 ± 0,1	66,6 ± 0,1	65,6 ± 0,1	63,1 ± 0,1
T_g / К	140,0 ± 0,1	151,8 ± 0,1	145,2 ± 0,1	145,8 ± 0,1
$S^o_m(T \to 0)$ / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	13,2 ± 1,2	16,0 ± 1,3	22,1 ± 1,6	24,9 ± 1,7
$H^o_m(T \to 0)$ / (Дж·моль$^{-1}$)	5,25 ± 0,13	7,42 ± 0,15	8,62 ± 0,17	9,79 ± 0,18
$\Delta^*_{ст}C_s(T_g)$ / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	81,2 ± 1,2	82,8 ± 1,4	101,7 ± 1,6	112,0 ± 1,7
Жидкость при T = 298,15 К				
C_P / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	219,7 ± 1,0	245,4 ± 1,2	300,7 ± 1,4	323,0 ± 1,6
$\Delta^T_0H^o_m / T$ / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	150,3 ± 0,6	170,7 ± 0,6	209,6 ± 0,8	228,7 ± 0,8
$\Delta^T_0S^o_m$ / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	275,5 ± 1,1	305,6 ± 1,1	376,8 ± 1,5	408,9 ± 1,6
Φ^o_m / (Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$)	125,1 ± 1,3	134,9 ± 1,2	167,2 ± 1,7	180,2 ± 1,8

Остаточные энтропии $S^o_m(T \to 0)$ стеклообразных фаз циклогексиловых эфиров (см. табл. 1) определены по общепринятой процедуре как разность энтропий в жидком состоянии при температуре плавления, полученных, с одной стороны, по температурной зависимости теплоемкости кристаллов (и энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии) и, с другой стороны, по теплоемкости стекла и переохлажденной жидкости. Остаточные энтальпии стекол $H^o_m(T \to 0)$ получены аналогичным образом. Значения $S^o_m(T \to 0)$ регулярно возрастают при переходе от I (13,2 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) к IV (24,9 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$) примерно на 2,9 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ в расчете на каждую дополнительную CH_2-группу.

На основании сглаженных значений теплоемкости и энтальпий фазовых переходов рассчитаны термодинамические функции исследуемых соединений в кристаллическом, жидком и стеклообразном состояниях (табл. 2, 3).

1.4. КОНФИГУРАЦИОННАЯ ЭНТРОПИЯ ЖИДКОСТИ И ОСТАТОЧНАЯ ЭНТРОПИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

На основании полученных в настоящей работе экспериментальных данных мы можем определить конфигурационную энтропию исследуемых соединений в жидком и стеклообразном состоянии и число молекул в доменах согласно теории Адама–Гиббса. Температурные зависимости конфигурационной энтропии (рис. 3) рассчитаны с использованием процедуры, описанной в [8], на основании

Таблица 2

Стандартные термодинамические функции циклогексилформиата и циклогексилацетата в конденсированном состоянии

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{P,m}}{R}$	$\frac{\Delta_0^T H_m^\circ}{R}$	$\frac{\Delta_0^T S_m^\circ}{R}$	$\frac{\Phi_m^\circ}{R}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{P,m}}{R}$	$\frac{\Delta_0^T H_m^\circ}{R}$	$\frac{\Delta_0^T S_m^\circ}{R}$	$\frac{\Phi_m^\circ}{R}$
ЦИКЛОГЕКСИЛФОРМИАТ					ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТАТ				
Кристалл					Кристалл II				
5	0,0433	0,0108	0,0144	0,00361	5	0,0395	0,00987	0,0132	0,00334
10	0,3103	0,08239	0,1109	0,02851	10	0,2971	0,07643	0,1025	0,02608
20	1,547	0,4749	0,6631	0,1882	20	1,622	0,4844	0,6685	0,1841
50	5,502	2,408	3,771	1,363	50	6,083	2,586	4,005	1,419
100	9,336	4,976	8,848	3,872	100	10,83	5,612	9,801	4,190
150	12,42	6,954	13,23	6,275	150	14,48	7,971	14,90	6,926
200	14,79	8,620	17,13	8,511	200	18,08	10,04	19,55	9,506
201,33	14,85	8,661	17,23	8,568	221,8	19,67	10,91	21,50	10,59
Жидкость					Кристалл I				
201,33	23,23	14,93	23,50	8,568	221,8	19,67	13,75	24,34	10,59
250	24,50	16,67	28,66	11,99	224,6	19,88	13,83	24,59	10,76
298,15	26,42	18,08	33,13	15,05	Жидкость				
310	26,86	18,41	34,17	15,76	224,6	26,55	18,11	28,87	10,76
Стекло, переохлажденная жидкость					250	27,43	19,01	31,76	12,75
5	0,0854	0,0215	0,0285	0,00704	298,15	29,52	20,53	36,76	16,23
10	0,5398	0,1521	0,2066	0,05451	310	30,11	20,88	37,92	17,04
20	2,099	0,7178	1,034	0,3164	Стекло, переохлажденная жидкость				
50	5,926	2,816	4,629	1,813	5	0,0987	0,0247	0,0330	0,00824
100	9,679	5,359	9,957	4,599	10	0,6074	0,1726	0,2353	0,06271
150	22,47	8,027	15,21	7,185	20	2,327	0,8016	1,158	0,3565
200	23,20	11,71	21,76	10,05	50	6,900	3,210	5,246	2,037
201,33	23,23	11,79	21,91	10,12	100	11,22	6,198	11,44	5,247
					155	24,96	8,940	17,43	8,492
					200	25,86	12,65	23,91	11,26
					224,6	26,55	14,14	26,95	12,82

Таблица 3

Стандартные термодинамические функции циклогексилбутирата и циклогексилвалерата в конденсированном состоянии

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{P,m}}{R}$	$\frac{\Delta_0^T H_m^\circ}{R}$	$\frac{\Delta_0^T S_m^\circ}{R}$	$\frac{\Phi_m^\circ}{R}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{P,m}}{R}$	$\frac{\Delta_0^T H_m^\circ}{R}$	$\frac{\Delta_0^T S_m^\circ}{R}$	$\frac{\Phi_m^\circ}{R}$
ЦИКЛОГЕКСИЛБУТИРАТ					ЦИКЛОГЕКСИЛВАЛЕРАТ				
Кристалл					Кристалл				
5	0,0805	0,0202	0,0269	0,00722	5	0,06569	0,01643	0,02191	0,005478
10	0,4983	0,1387	0,1890	0,05030	10	0,4776	0,1254	0,1686	0,04316
20	2,167	0,6977	0,9947	0,2970	20	2,270	0,7146	1,001	0,2865
50	7,395	3,247	5,160	1,913	50	7,984	3,456	5,441	1,985
100	12,93	6,798	12,11	5,315	100	14,18	7,367	13,01	5,645
150	17,40	9,593	18,21	8,615	150	18,88	10,44	19,67	9,233
200	21,47	12,05	23,77	11,72	200	24,02	13,18	25,80	12,61
219,60	23,06	12,97	25,85	12,89	222,40	26,34	14,39	28,47	14,08
Жидкость					Жидкость				
219,60	32,38	22,04	34,93	12,89	222,40	35,40	24,30	38,37	14,08
250	33,48	23,36	39,19	15,83	250	36,43	25,58	42,57	16,99
298,15	36,17	25,21	45,32	20,11	298,15	38,85	27,51	49,18	21,67
310	36,70	25,64	46,74	21,10	310	39,57	27,96	50,71	22,75
Стекло, переохлажденная жидкость					Стекло, переохлажденная жидкость				
5	0,1031	0,02586	0,03462	0,008765	5	0,1160	0,02910	0,03880	0,009708
10	0,6657	0,1858	0,2523	0,06644	10	0,7225	0,2049	0,2789	0,07397
20	2,614	0,8897	1,279	0,3893	20	2,807	0,9597	1,385	0,4249
50	7,905	3,637	5,919	2,282	50	8,496	3,904	6,358	2,455
100	13,73	7,296	13,28	5,985	100	14,97	7,878	14,31	6,436
150	30,89	10,74	20,27	9,534	150	33,69	11,60	21,88	10,28
200	31,81	15,87	29,26	13,39	200	34,63	17,21	31,66	14,45
219,60	32,38	17,32	32,26	14,94	222,40	35,40	19,00	35,38	16,38

энтропии плавления $\Delta_{fus}S$ (разности энтропий крII – жидкость для II) и разности теплоемкостей жидкости (стекла ниже T_g) C_P(ж) и кристалла C_P(кр) по формуле

$$S_c(T) = \Delta_{fus}S - \int_T^{T_{fus}} \frac{C_P(\text{ж}) - C_P(\text{кр})}{T'}\,dT'. \qquad (8)$$

Теплоемкость жидкости ниже T_g экстраполирована квадратичными или линейными (IV) полиномами, полученными на основании экспериментальных значений теплоемкостей переохлажденных жидкостей. Теплоемкость кристаллов описывалась суммами дебаевского и энштейновских вкладов и поправки $C_p - C_V = AC_V^2T$. Соответствующие характеристические температуры и параметр A были найдены методом наименьших квадратов по экспериментальным данным от 5 К до начала предплавления.

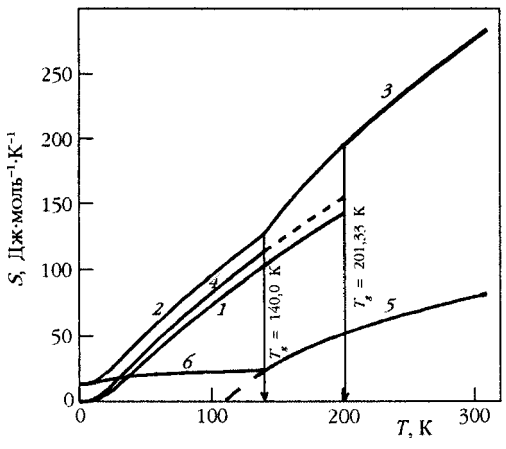


Рис. 3. Энтропийная диаграмма циклогексилформиата: *1* – кристалл; *2* – стекло; *3* – жидкость; *4* – гипотетическое стекло без остаточной энтропии; *5* – конфигурационная энтропия жидкости; *6* – конфигурационная энтропия стекла. Пунктиром обозначены экстраполированные зависимости

Температуры Каузмана T_0 (табл. 4), при которых конфигурационная энтропия жидкости равна нулю, найдены по температурной зависимости S_c. В соответствии с теорией Адама – Гиббса [9] конфигурационная энтропия жидкости при повышении температуры стремится к постоянному значению $s_c^* N_A$, где N_A – число Авогадро, s_c^* – конфигурационная энтропия домена, не зависящая от его размера. Значения $s_c^* N_A$ определены как пределы функций

$$S_c = (a + bT)/(1 + cT), \qquad (9)$$

использованных для интерполяции температурной зависимости S_c в интервале от T_0 до 310 K при $T \to \infty$.

Числа молекул в доменах z рассчитаны на основании величины конфигурационной энтропии жидкости из формулы (8) по соотношению

$$z = s_c^* N_A / S_c. \qquad (10)$$

Величины z при T_g составляют от 4 до 7 (см. табл. 4), что позволяет предположить, что домены исследуемых эфиров при T_g состоят в среднем из 4–7 молекул.

Конфигурационная энтропия стекла ниже T_g или жидкости ниже T_{fus} может быть представлена в виде суммы:

$$S_c = \Delta_ф S + S^\circ_m(T \to 0) = \Delta_ф S + [\Delta_{конф} S + \Delta_{поз} S + \Delta_{ориент} S], \qquad (11)$$

где $\Delta_ф S$ – разность фононных составляющих стекла и кристалла; $S^\circ_m(T \to 0)$ – остаточная энтропия стекла; $\Delta_{конф} S$ – вклад, обусловленный замораживанием различных конформационных форм молекул при переходе от жидкости к стеклу; $\Delta_{поз} S$ и $\Delta_{ориент} S$ – позиционная энтропия и энтропия ориентационного беспорядка молекул в жидкости при T_g.

Таблица 4

Некоторые характеристики циклогексиловых эфиров

Параметр / Вещество	I	II	III	IV
T_0, K	109,5	123,7	110,2	98,6
$s_c^* N_A$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	159	164	179	172
$z(T_g)$	6,8	6,7	5,1	3,8
$\Delta_{конф} S\ (T_g)$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	6,7	6,9	11,4	14,5
$\Delta_{поз} S\ (T_g)$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	1,5	1,6	1,6	1,6
$\Delta_{ориент} S\ (T_g)$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	5,0	7,5	9,1	8,8
$\Delta_ф S\ (T_{fus})$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	11,7	7,9	16,4	17,7
$\Delta_{конф} S\ (T_{fus})$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	8,1	8,8	17,0	22,1
$\Delta_{поз} S\ (T_{fus})$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	2,6	2,8	2,7	2,8
$\Delta_{ориент} S\ (T_{fus})$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	29,7	39,7	39,4	39,8

Разность фононных составляющих может быть найдена как

$$\Delta_{\text{ф}}S = \left(S_m^o(\text{ст}) - S_m^o(\text{ст}, T \to 0)\right) - \left(S_m^o(\text{кр}) - S_m^o(\text{кр}, T \to 0)\right). \qquad (12)$$

Она увеличивается с ростом температуры и составляет около 50 % S_c при T_g. Эта разность, вероятно, обусловлена менее плотной упаковкой молекул в стекле по сравнению с кристаллом, что приводит к уменьшению энергии фононных колебаний и увеличению теплоемкости и энтропии стеклообразной фазы.

Вклады конформационных превращений в энтропию жидких эфиров (см. табл. 4) были оценены согласно [10] на основании разностей энергии между конформерами вещества, определенных методом молекулярной механики с силовым полем ММ3 [11] (табл. 5). При этом принято, что межмолекулярное взаимодействие в жидкости не оказывает существенного влияния на разности энергий между конформерами. В расчете также учитывалось и то, что для III и IV могут реализоваться не все конформеры, получаемые при независимом вращении волчков. Данный факт имеет место для молекул с числом атомов в цепи более пяти вследствие перекрывания различных частей молекул в некоторых конформерах.

Величины позиционной энтропии $\Delta_{\text{поз}}S$ (см. табл. 4), предполагая, что она определяется в основном смешением объемов, занимаемых молекулами и дырками в жидкости, рассчитаны по формуле:

$$\Delta_{\text{поз}}S = -R \cdot (x_{\text{м}}^{\text{V}} \ln x_{\text{м}}^{\text{V}} + x_{\text{д}}^{\text{V}} \ln x_{\text{д}}^{\text{V}}), \qquad (13)$$

где $x_{\text{м}}^{\text{V}} = (N_{\text{м}}V_{\text{м}})/V_{\text{ж}}$ и $x_{\text{д}}^{\text{V}} = (N_{\text{д}}V_{\text{д}})/V_{\text{ж}}$ – доли объемов, занимаемых молекулами и дырками в жидкости, рассчитанные по уравнению (20) на основании $\Delta_{\text{д}}H$ (табл. 9 в разд. 2.2).

Ориентационные вклады в остаточную энтропию стекол (см. табл. 3) найдены из соотношения (11) как $\Delta_{\text{ориент}}S \approx S_m^o(T \to 0) - \Delta_{\text{конф}}S - \Delta_{\text{поз}}S$.

Таблица 5

Относительные энергии конформеров циклогексиловых эфиров

Соединение	Вид движения	Число конформеров	ΔH / кДж · моль$^{-1}$
I	Инверсия цикла	2	4,49
	Вращение H(C=O)O-	3	0; 6,69
	Вращение H(C=O)-	2	16,54
II	Инверсия цикла	2	4,14
	Вращение CH_3(C=O)O-	3	0; 7,50
	Вращение CH_3(C=O)-	2	40,44
III	Инверсия цикла	2	4,04
	Вращение C_3H_7(C=O)O-	3	0; 7,49
	Вращение C_3H_7(C=O)-	2	41,62
	Вращение C_3H_7-	3	6,06; 6,06
	Вращение C_2H_5-	3	3,24; 3,24
IV	Инверсия цикла	2	4,03
	Вращение C_4H_9(C=O)O-	3	0; 7,48
	Вращение C_4H_9(C=O)-	2	41,58
	Вращение C_4H_9-	3	5,97; 5,97
	Вращение C_3H_7-	3	3,24; 3,24
	Вращение C_2H_5-	3	3,52; 3,52

Аналогичным образом были рассчитаны вклады в конфигурационную энтропию жидкостей при T_{fus} (см. табл. 4). В соответствии с данными табл. 4 основную часть S_c при T_{fus} составляет ориентационный вклад.

2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДЫРОК В ЖИДКОСТЯХ

2.1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

Для измерения плотности использовались два пикнометра типа пикнометров Гей-Люссака объемом 1,2 $см^3$ с капиллярным горлышком, имеющим внутренний диаметр 1 мм и плоский верхний срез. Такая конструкция обеспечивает воспроизводимость объема жидкости, содержащейся в пикнометре, и точность определения плотности не хуже 10^{-4} $г \cdot см^{-3}$.

Пикнометры помещались в ячейки массивного медного блока, находящегося в термостате с областью рабочих температур 0–100 °С и точностью поддержания температуры ±0,02 °С. Температура термостата измерялась образцовым платиновым термометром сопротивления $R_0 = 10{,}0606$ Ом с использованием потенциометра Р348 класса точности 0,002.

Температурные зависимости объемов пикнометров описываются уравнениями

$$V_1 = (1{,}21542 \pm 0{,}00007) + (1{,}8 \pm 0{,}1)\cdot 10^{-5}(T - 273{,}15), \quad (14)$$

$$V_2 = (1{,}22130 \pm 0{,}00011) + (1{,}9 \pm 0{,}2)\cdot 10^{-5}(T - 273{,}15) \quad (15)$$

с коэффициентами корреляции 0,988 и 0,965 соответственно, как получено ранее в работе [3] на основании опытов с бидистиллированной водой с использованием данных по плотности воды в интервале 288–373 К, приведенных в [10].

Пикнометры первоначально заполнялись исследуемой жидкостью до верхнего среза горловины при температуре около 293 К. В предварительных опытах было установлено, что выделение газов, растворенных в жидких эфирах, с ростом температуры не наблюдается, поэтому дополнительная дегазация, как в случае экспериментов с водой [3], не проводилась. В каждом опыте время термостатирования составляло не менее 10 мин. Выделившаяся при этом за счет расширения жидкость удалялась с плоского среза горловины пикнометра тефлоновым шпателем. После снятия избытка жидкости для предотвращения испарения на пикнометры надевались тефлоновые колпачки, затем пикнометры охлаждались до 293 К и взвешивались на весах AG-240 фирмы Mettler с точностью до 10^{-5} г. При расчете плотности масса вещества приводилась к вакууму. Затем измерения повторялись при более высокой температуре.

Зависимости плотности веществ от температуры были аппроксимированы линейными уравнениями $d / г \cdot см^{-3} = a - b(T - 273{,}15)$, где T – температура, К (табл. 6).

2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДЫРОК В ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

Согласно формуле (1), мольный объем жидкости $V_m(T)$ при температуре T в рамках дырочной теории равен сумме объемов, занимаемых молекулами и дырками:

$$V_m(T) = V_м + N_д V_д. \qquad (16)$$

Увеличение объема жидкого вещества с ростом температуры обусловлено увеличением собственного объема молекул за счет ангармоничности колебаний и свободного объема жидкости. Можно предположить, что для органических веществ, не образующих пластических кристаллов, тепловое расширение кристаллов в пределах одной фазы полностью определяется увеличением собственного объема молекул. Тогда зависимость ангармонической составляющей увеличения объема жидкости может быть найдена экстраполяцией температурной зависимости объема кристалла в область существования жидкой фазы. На основании анализа сведений по плотности 10 органических соединений (табл. 7), приведенных в [12], была установлена следующая корреляция между относительным изменением плотности при плавлении вещества ($d_{кр}/d_ж$) и его температурой плавления ($r^2 = 0{,}8501$):

$$d_{кр}/d_ж = (1,039 \pm 0,041) + (4,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-4} T_{fus}. \qquad (17)$$

В результате аналогичного анализа температурных зависимостей плотностей кристалла и жидкости 7 органических веществ из [12] (см. табл. 7) было найдено, что при температурах, близких к температуре плавления, выполняется следующее соотношение:

$$(\partial d_{кр} / \partial T)_p / (\partial d_ж / \partial T)_p = (0,40 \pm 0,12). \qquad (18)$$

По данным табл. 7 и согласно уравнениям (17) и (18) температурная зависимость плотности кристаллов циклогексиловых эфиров в области измерения плотности жидкостей может быть оценена по уравнениям

$$d_{кр}(T)/\text{г·см}^{-3} = (1,039 + 4,0 \cdot 10^{-4} T_{fus}) d_ж(T_{fus}) + 0,40\,(\partial d_ж / \partial T)_p (T - T_{fus}) = a - b(T - T_{fus}), \qquad (19)$$

параметры которых представлены в табл. 8.

Таблица 6

Температурные зависимости плотности жидких циклогексиловых эфиров, $d = a + b(T - T_{fus})$

Соединение	a, г·см$^{-3}$	$\pm\Delta a \cdot 10^4$, г·см$^{-3}$	$b \cdot 10^5$, г·см$^{-3}$·К$^{-1}$	$\pm\Delta b \cdot 10^5$, г·см$^{-3}$·К$^{-1}$	Число измерений	r^2*	Температурный интервал, К
I	1,01338	1,4	96,0	0,3	17	0,99998	293–338
II	0,99001	0,6	97,1	0,1	22	0,999993	299–350
III	0,95749	4,4	87,6	0,8	41	0,99911	295–352
IV	0,94860	0,8	84,8	0,2	27	0,99998	300–347

* r – коэффициент корреляции.

Таблица 7

Плотность и коэффициенты объемного расширения органических веществ

Соединение	T_{fus}, K	$d_{кр}(T_{fus})$, кг·м$^{-3}$	$d_{ж}(T_{fus})$, кг·м$^{-3}$	$d_{кр}(T_{fus})/d_{ж}(T_{fus})$	$(\partial d_{кр}/\partial T)_P$, кг·м$^{-3}$·K^{-1}	$(\partial d_{ж}/\partial T)_P$, кг·м$^{-3}$·K^{-1}	$\frac{(\partial d_{кр}/\partial T)_P}{(\partial d_{ж}/\partial T)_P}$
бензойная кислота	395,5	1291	1082	1,193	–0,30	–0,91	0,33
o-ксилол	247,8	1018	915,8	1,111	—	—	—
антрацен	489,0	1205	972,4	1,239	–0,24	–0,82	0,29
пальмитиновая кислота	336,0	983,8	853,2	1,153	—	—	—
стеариновая кислота	342,8	1011	847,7	1,193	–0,29	–0,72	0,40
гексан	177,8	847,1	757,4	1,118	–0,40	–0,78	0,52
гептан	182,5	863,0	774,4	1,114	–0,30	–0,77	0,39
октан	216,4	852,9	762,5	1,119	–0,29	–0,76	0,38
декан	243,5	895,8	766,4	1,169	–0,36	–0,70	0,51
хлороформ	209,6	1835	1643	1,117	—	—	—

Если предположить, что $\ln\sigma$ и $\Delta_д H$ практически не зависят от температуры в интервале измерения плотности, то в соответствии с уравнением (5) зависимость $\ln(N_д V_д / V_m) = f(1/T)$ будет линейной, и данные величины (табл. 9) могут быть найдены на основании температурных зависимостей плотностей жидкости и кристалла по уравнению

$$\ln\frac{N_д V_д}{V_m} = \ln\frac{V_m - V_{кр}}{V_m} = \ln\left(1 - \frac{d_ж}{d_{кр}}\right) = -\frac{\Delta_д H}{RT} - \ln\sigma\,. \qquad (20)$$

Отличие вычисленных параметров для II от других эфиров обусловлено наличием твердофазного перехода, что вносит дополнительную погрешность в рассчитанные величины.

Таблица 8

Параметры температурных зависимостей плотности кристаллов циклогексиловых эфиров

Соединение	a, г·см$^{-3}$	$b\cdot10^4$, г·см$^{-3}$·K^{-1}	T_{fus}, K
I	1,21	3,8	201,33
II	1,13	3,6	224,6
III	1,13	3,5	219,60
IV	1,12	3,4	222,40

Таблица 9

Термодинамические параметры образования дырок в жидких циклогексиловых эфирах

Соединение	$\langle T\rangle$, K	$\Delta_д H$, кДж·моль$^{-1}$	$\ln\sigma$	σ	r^2	Температурный интервал, K
I	316,2	2,71 ± 0,05	0,756 ± 0,020	2,13	0,9994	293–338
II	324,2	2,94 ± 0,05	0,686 ± 0,020	1,99	0,9994	298–348
III	323,5	2,78 ± 0,05	0,761 ± 0,020	2,14	0,9994	298–348
IV	323,4	2,74 ± 0,05	0,785 ± 0,020	2,19	0,9993	298–348

3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СКАЧКОВ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДАХ «КРИСТАЛЛ → ЖИДКОСТЬ», «СТЕКЛО → ПЕРЕОХЛАЖДЕННАЯ ЖИДКОСТЬ» И «ЖИДКОСТЬ → ГАЗ»

3.1. СКАЧКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ «КРИСТАЛЛ → ЖИДКОСТЬ»

Разности теплоемкостей между жидкостью и кристаллом $\Delta^{*}_{кр}C_p$ циклогексиловых эфиров при температурах их стеклования и плавления приведены в табл. 10.

Скачки теплоемкости при переходе «кристалл → жидкость» могут быть представлены в виде следующей суммы:

$$\Delta^{*}_{кр}C_p = \Delta_{конф}C_p + \Delta_{конфиг}C_p(кр \rightarrow ж) - 3R, \qquad (21)$$

где $\Delta_{конф}C_p$ – вклад, обусловленный существованием конформационного равновесия в жидкости. При переходе «кристалл → жидкость» 6 колебательных степеней свободы молекул в кристаллической решетке переходят в 3 поступательные и 3 вращательные, что, если пренебречь взаимодействием молекул в жидкости, должно приводить к уменьшению теплоемкости вещества на величину $3R$ (уравнение (21)). Вклады в теплоемкости кристалла и жидкости внутримолекулярных колебаний, вероятнее всего, близки, и их изменением при рассматриваемом переходе можно пренебречь. Наличие силового поля молекул приводит к появлению дополнительного конфигурационного вклада в теплоемкость жидкости, равного

$$\Delta_{конфиг}C_p(кр \rightarrow ж) = \Delta_д C_p + \Delta_{ориент}C_p(кр \rightarrow ж), \qquad (22)$$

где $\Delta_д C_p$ – вклад, обусловленный установлением дырочного равновесия; $\Delta_{ориент}C_p$ – вклад, обусловленный наличием энергетически неэквивалентных ориентаций молекул при их заторможенном общем вращении в жидкости.

Вклады $\Delta_{конф}C_p$ (табл. 10), учитывающие изменение конформационного состава вещества с температурой, определены на основании разностей энергий между конформерами, приведенных в табл. 5.

Величины $\Delta_д C_p$, физически интерпретируемые как вклады в теплоемкость за счет изменения равновесного содержания дырок в жидкости с температурой, рассчитаны на основании значений $\Delta_д H$ и s, приведенных в табл. 9, по уравнению, предложенному Хираи и Эйрингом [2,13]:

Таблица 10

Скачки теплоемкости при переходе «кристалл → жидкость» и их составляющие

Вещество	T, K	$\Delta^{ж}_{кр}C_P$	$\Delta^{ж}_{кр}C_P + 3R$	$\Delta_{конф}C_P$	$\Delta_д C_P$	$\Delta_{ориент}C_P$(кр → ж)
		Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$				
I	T_g = 140,0	87,9	112,8	2,9	50,6	59,3
	T_{fus} = 201,3	69,7	94,6	4,8	49,5	40,3
II	T_g = 151,8	87,1	112,0	3,5	53,2	55,3
	T_{fus} = 224,6	55,5	80,4	4,8	51,3	24,3
III	T_g = 145,2	115,2	140,1	12,0	59,7	68,4
	T_{fus} = 219,6	77,5	102,4	13,9	56,8	31,7
IV	T_g = 145,8	126,1	151,0	17,3	59,8	73,9
	T_{fus} = 222,4	75,3	100,2	17,8	55,5	26,9

$$\Delta_{д}C_{p} = \Delta_{д}H\left(\frac{\partial N_{д}}{\partial T}\right) \cong \frac{\Delta_{д}H}{RT^{2}\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{д}H}{RT}\right) \cdot \Delta_{кол}E\,, \qquad (23)$$

где $\Delta_{кол}E$ – энергия когезии жидкости при температуре T, определенная из энтальпии испарения по формуле

$$\Delta_{кол}E(T) = \Delta_{исп}H(T) - RT. \qquad (24)$$

Энтальпии испарения циклогексиловых эфиров при T_g и T_{fus} получены на основании экспериментальных данных с учетом средних разностей теплоемкостей газа и жидкости в соответствующих интервалах пересчета.

Ориентационные составляющие теплоемкости жидкости (табл. 10) определены исходя из соотношений (21) и (22) как

$$\Delta_{ориент}C_{p}(кр \rightarrow ж) = \Delta^{*}_{кр}C_{p} + 3R - \Delta_{конф}C_{p} - \Delta_{д}C_{p}\,. \qquad (25)$$

Из данных табл. 10 видно, что дырочные вклады составляют существенную часть величин $(\Delta^{*}_{кр}C_{p} + 3R)$: так, например, для I доля этого вклада равняется 45 % и 52 % при T_g и T_{fus}, а для IV – 40 % и 55 % соответственно. Доли конформационных вкладов значительно меньше и увеличиваются как с ростом температуры, так и при переходе от I к IV, составляя от 3 % (для I) до 11 % (для IV) при T_g и от 5 % (для I) до 18 % (для IV) при T_{fus}. Доли ориентационных вкладов для всех эфиров уменьшаются с ростом температуры в 1,2–1,8 раза. Следует отметить также, что если с увеличением температуры значения дырочных вкладов уменьшаются незначительно (не более чем на 7 %), то значения ориентационных вкладов уменьшаются в 1,5–2,7 раза.

3.2. СКАЧКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ «СТЕКЛО → ПЕРЕОХЛАЖДЕННАЯ ЖИДКОСТЬ»

Разности теплоемкостей между стеклом и переохлажденной жидкостью циклогексиловых эфиров при температурах их стеклования и плавления представлены в табл. 11. Теплоемкости стекол при температурах плавления определены путем экстраполяции температурных зависимостей теплоемкостей стеклообразных эфиров в интервалах от 5 К до температур начала расстеклования. Теплоемкости стекол в указанных интервалах описывались суммами дебаевских и энштейновских вкладов и поправки $C_p - C_V = AC_V^2T$, при этом соответствующие характеристические температуры и параметры A находились методом наименьших квадратов.

Если предположить, что в процессе стеклования замораживается равновесная структура жидкости при T_g, которая не меняется при дальнейшем охлаждении вещества вплоть до $T \rightarrow 0$, то скачок теплоемкости при переходе «стекло → переохлажденная жидкость» можно представить в виде суммы, аналогичной уравнению (21):

$$\Delta^{*}_{ст}C_{p} = \Delta_{конф}C_{p} + [\Delta_{конфиг}C_{p}(ст \rightarrow ж)] - 3R =$$
$$= \Delta_{конф}C_{p} + [\Delta_{д}C_{p} + \Delta_{ориент}C_{p}(ст \rightarrow ж)] - 3R. \qquad (26)$$

Расчет конформационных, дырочных и ориентационных вкладов, представленных в табл. 11, выполнен по методике, предложенной в предыдущем разделе.

Таблица 11

Скачки теплоемкости при переходе «стекло → переохлажденная жидкость» и их составляющие

Вещество	T, K	$\Delta^{*}_{ст}C_p$	$\Delta^{*}_{ст}C_p$ + 3R	$\Delta_{конф}C_p$	$\Delta_{к}C_p$	$\Delta_{ориент}C_p$ (ст → ж)
		Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$				
I	T_g = 140,0	81,2	106,1	2,9	50,6	52,6
	T_{fus} = 201,3	66,1	91,0	4,8	49,5	36,7
II	T_g = 151,8	82,8	107,7	3,5	53,2	51,0
	T_{fus} = 224,6	61,1	86,0	4,8	51,3	29,9
III	T_g = 145,2	101,7	126,6	12,0	59,7	54,9
	T_{fus} = 219,6	74,3	99,2	13,9	56,8	28,5
IV	T_g = 145,8	112,0	136,9	17,3	59,8	59,8
	T_{fus} = 222,4	78,6	103,5	17,8	55,5	30,2

Таким образом, значительное увеличение теплоемкости при переходе из стеклообразной в жидкую фазу, сопровождающееся снятием запретов на конформационные превращения, образование дырок в жидкости и общее заторможенное вращение молекул, обусловлено в основном двумя последними вкладами (табл. 11). При этом для всех эфиров дырочные и ориентационные вклады в теплоемкость жидкости очень близки при температурах стеклования, а при температурах плавления отличаются в 1,4–2 раза, что связано с существенным уменьшением величин $\Delta_{ориент}C_p$(ст → ж) с ростом температуры (табл. 11).

3.3. СКАЧКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ «ГАЗ → ЖИДКОСТЬ»

Для нахождения скачков теплоемкости при переходе «газ → жидкость» нами были рассчитаны теплоемкости газообразных циклогексиловых эфиров методами статистической термодинамики [10]. Использованные параметры внутреннего вращения представлены в табл. 5, произведения главных моментов инерции молекулы и приведенные моменты инерции волчков, полученные по геометрическим параметрам, определенным методами молекулярной механики, даны в табл. 12. Для всех волчков в I и II и метильных волчков в III и IV вклад в теплоемкость внутреннего вращения рассчитывался по уровням энергии. Для остальных волчков в III и IV – по соответствующей частоте и поправкам на изменение равновесного конформационного состава вещества с температурой, что обусловлено тем, что для них могут реализоваться не все конформеры, получающиеся при независимом вращении волчков, и расчет по уровням энергии приводит к завышенным значениям вкладов в теплоемкость вещества.

Таблица 12

Молекулярные параметры, использованные для расчета свойств циклогексиловых эфиров в состоянии идеального газа

Параметр	Соединение			
	I (R = H)	II (R = CH_3)	III (R = C_3H_7)	IV (R = C_4H_9)
$I_AI_BI_C\cdot10^{135}$, кг^3·м^6	196,6	415,4	1780	3474
$I_{пр}$ (R(C=O)O-)·10^{47}, кг·м^2	63,20	65,58	—[1]	—[1]
$I_{пр}$ (R(C=O)-)·10^{47}, кг·м^2	17,29	64,98	—[1]	—[1]
$I_{пр}$ (CH_3-)·10^{47}, кг·м^2	—	5,34	5,31	5,32

[1] Для III и IV расчет вкладов внутреннего вращения проводился по смешению конформеров.

Таблица 13

Скачки теплоемкости при переходе «газ → жидкость» и их составляющие

Вещество	T, K	$\Delta_r^* C_p$	$\Delta_r^* C_p + R$	$\Delta_д C_p$	$\Delta_{ориент} C_p$(г → ж)
		Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}			
I	T_g = 140,0	100,4	108,7	50,6	58,1
	T_{fus} = 201,3	84,0	92,3	49,5	42,8
	<T> = 316,2	63,6	71,9	35,5	36,4
II	T_g = 151,8	107,8	116,1	53,2	62,9
	T_{fus} = 224,6	87,9	96,2	51,3	44,9
	<T> = 324,2	71,0	79,3	39,2	40,1
III	T_g = 145,2	123,2	131,5	59,7	71,8
	T_{fus} = 219,6	93,8	102,1	56,8	45,3
	<T> = 323,5	69,1	77,4	42,4	35,0
IV	T_g = 145,8	127,5	135,8	59,8	76,0
	T_{fus} = 222,4	96,7	105,0	55,5	49,5
	<T> = 323,4	70,1	78,4	41,1	37,3

Вклады инверсии циклов вычислялись для всех соединений по частоте с учетом поправки на изменение конформационного состава с температурой.

Разности теплоемкостей между жидкими и газообразными циклогексиловыми эфирами при температурах их стеклования и плавления, а также средних температурах интервалов определения плотности жидких веществ (<T>) приведены в табл. 13.

Если предположить, что при переходе от газа к жидкости не происходит изменения конформационного состава вещества, то скачки теплоемкости при переходе «газ → жидкость» могут быть представлены в виде следующей суммы:

$$\Delta_r^* C_p = \Delta_{конфиг} C_p(г \rightarrow ж) - R = \left[\Delta_д C_p + \Delta_{ориент} C_p(г \rightarrow ж)\right] - R . \qquad (27)$$

где $\Delta_{конфиг} C_p$(г → ж) — конфигурационный вклад в теплоемкость жидкости, обусловленный наличием силового поля молекул в жидкой фазе и равный сумме дырочного и ориентационного вкладов. Слагаемое ($-R$) равно разности вкладов свободного поступательного движения молекул в теплоемкости C_p жидкости и газа ($3/2R$ и $5/2R$ соответственно).

Значения $\Delta_д C_p$ рассчитаны на основании значений $\Delta_д H$ и σ, приведенных в табл. 9, по уравнению (23). Ориентационные вклады получены из соотношения (27) как

$$\Delta_{ориент} C_p(г \rightarrow ж) = \Delta_r^* C_p + R - \Delta_д C_p . \qquad (28)$$

Из данных табл. 13 следует, что дырочные вклады в теплоемкости жидкостей I–IV уменьшаются в среднем в 1,4 раза с увеличением температуры от T_g до <T>. Более существенное уменьшение в указанном интервале скачков теплоемкости $\Delta_r^* C_p$ исследуемых эфиров (в 1,5–1,8 раза) обусловлено уменьшением ориентационных вкладов в 1,6–2,1 раза.

3.4. СОПОСТАВЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ВКЛАДОВ В ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ИЗ СКАЧКОВ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЕЩЕСТВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПЕРЕХОДАХ

Ориентационные составляющие теплоемкости жидкостей ($\Delta_{ориент} C_p$) I–IV при температурах стеклования и плавления веществ, определенные в предыдущих разделах, сведены в табл. 14.

Таблица 14

Ориентационные вклады в теплоемкости жидких эфиров, полученные при анализе скачков теплоемкости при переходах «кристалл → жидкость», «стекло → переохлажденная жидкость» и «жидкость → газ»

Вещество	T, K	$\Delta_{ориент}C_p$(кр → ж)	$\Delta_{ориент}C_p$(ст → ж)	$\Delta_{ориент}C_p$(г → ж)
I	T_g = 140,0	59,3	52,6	58,1
	T_{fus} = 201,3	40,3	36,7	42,8
II	T_g = 151,8	55,3	51,0	62,9
	T_{fus} = 224,6	24,3	29,9	44,9
III	T_g = 145,2	68,4	54,9	71,8
	T_{fus} = 219,6	31,7	28,5	45,3
IV	T_g = 145,8	73,9	59,8	76,0
	T_{fus} = 222,4	26,9	30,2	49,5

Из данных табл. 14 видно, что значения $\Delta_{ориент}C_p$ для I–IV, полученные в результате интерпретации скачков теплоемкости при существенно различных по природе фазовых переходах («кристалл → жидкость» и «газ → жидкость») и расстекловывания веществ («стекло → переохлажденная жидкость»), довольно близки и определяют вклад в теплоемкость, обусловленный наличием энергетически неэквивалентных ориентаций молекул при их заторможенном общем вращении в жидкости. Наблюдаемые различия в их значениях, вероятно, вызваны используемыми при анализе приближениями. Следует отметить, однако, что для всех эфиров и всех значений $\Delta_{ориент}C_p$, определенных из скачков теплоемкости при различных переходах, наблюдается одна общая тенденция: их довольно значительное уменьшение с ростом температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что коэффициенты теплового расширения жидких органических веществ более чем в два раза выше, чем для соответствующих кристаллов вследствие появления в жидкости «дырочного объема», доля которого увеличивается при возрастании температуры.

2. Разработана методика определения термодинамических параметров образования дырок в жидкостях по температурной зависимости их мольных объемов.

3. Теплоемкость органических жидкостей существенно выше теплоемкости кристаллов прежде всего вследствие реализации в жидкости равновесных процессов образования дырок и переориентации молекул с энергетически неэквивалентными минимумами энергии при заторможенном общем вращении. Эти особенности жидкостей исчезают при переходе «жидкость → газ», что приводит к уменьшению теплоемкости газов.

4. Возрастание теплоемкости при переходе «стекло → жидкость» также в значительной мере определяется снятием энергетических запретов на процессы образования дырок и вращение – переориентации молекул в жидкости.

5. Ориентационные вклады в теплоемкости эфиров циклогексанола, рассчитанные из термодинамических параметров трех различных процессов «кристалл → жидкость», «стекло → жидкость» и «газ → жидкость», находятся в удовлетворительном согласии, что может служить косвенным подтверждением справедливости модели жидкостей, принятой для оценки их теплоемкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Guthrie G. B., McCullough J. P.* // J. Phys. Chem. Sol. 1961. V. 18, № 1. P. 53.
2. *Hirai N., Eyring H. J.* // J. Polym. Science. 1959. V. 37. P. 51.
3. *Кабо Г. Я., Блохин А. В., Траханова О. В., Павлечко Е. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 3. С. 27.
4. *Kabo G. J., Diky V. V., Kozyro A. A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. P. 953.
5. *Diky V. V., Kabo G. J., Kozyro A.A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. V. 26. P. 1001.
6. *Parks G. S., Kennedy W. D., Gates R. R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 56.
7. *Kobashi K., Oguni M.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. P. 979.
8. *Takahara et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9589.
9. *Adam G., Gibbs J. H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
10. *Frenkel M. L., Kabo G. J., Marsh K. N. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. College Station, USA: TRC, 1994. V. 1–2.
11. *Allinger N. L., Yuh Y. H., Lii J.-H.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8551.
12. TRC Thermodynamics Tables. Hydrocarbons and non-hydrocarbons. TRC, Texas A&M University: College Station, USA: TRC, 1998. d-tables.
13. *Wunderlich B.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1052.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.1; 536.751; 536.758; 536.722; 539.19

В. В. ДИКИЙ, Л. С. ЖУРА, Г. Я. КАБО

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭДРАНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных проблем современной химии является установление зависимостей между строением молекул и физико-химическими свойствами веществ [1]. В течение длительного времени такие предсказания основывались на различных моделях, наполняемых эмпирическими параметрами. Благодаря развитию квантово-химических методов и компьютерной техники в последние годы стали широко доступными неэмпирические расчеты среднего уровня сложности. Экспериментальные и теоретические исследования дополняют и взаимно обогащают друг друга. Повышение точности расчетов позволяет интерпретировать экспериментальные результаты. С другой стороны, термохимический и спектроскопический эксперимент традиционно служит основой для оценки достоверности расчетных методов. К сожалению, разработчики теоретических методов не всегда располагают высококачественными термодинамическими данными и могут оценить их точность. Поэтому интерес экспериментаторов к квантово-химическим расчетам может оказаться полезным для обеих сторон.

Лаборатория термодинамики органических веществ НИИ физико-химических проблем БГУ включила в число своих средств программу PC GAMESS [2], предназначенную для полуэмпирических и неэмпирических расчетов с использованием персональных компьютеров. Одним из классов химических веществ, для которых мы применили эти методы, стали полиэдрические углеводороды (полиэдраны) – насыщенные каркасные полициклические углеводороды, состоящие только из групп CH. В данной работе рассматриваются углеводороды трех типов, пространственное строение которых соответствует полиэдрам Платона (тетраэдран C_4H_4, кубан C_8H_8, додекаэдран $C_{20}H_{20}$), усеченным полиэдрам Платона (усеченный тетраэдран $C_{12}H_{12}$, усеченный октаэдран $C_{24}H_{24}$, усеченный кубан $C_{24}H_{24}$, усеченный икосаэдран $C_{60}H_{60}$) и призманам (трипризман (призман) C_6H_6, тетрапризман (кубан) C_8H_8, пентапризман $C_{10}H_{10}$, гексапризман $C_{12}H_{12}$, гептапризман $C_{14}H_{14}$, октапризман $C_{16}H_{16}$; рис. 1.

Интерес к их исследованию обусловлен не только эстетическими побуждениями и стремлением к совершенствованию методов синтеза экзотических структур, но и ожиданием, что полученные вещества будут обладать необычными свойствами. Эти ожидания отчасти оправдываются получением производных, обладающих высокой фармакологической активностью и энергоемкостью [3–8]. Высокие значения энер-

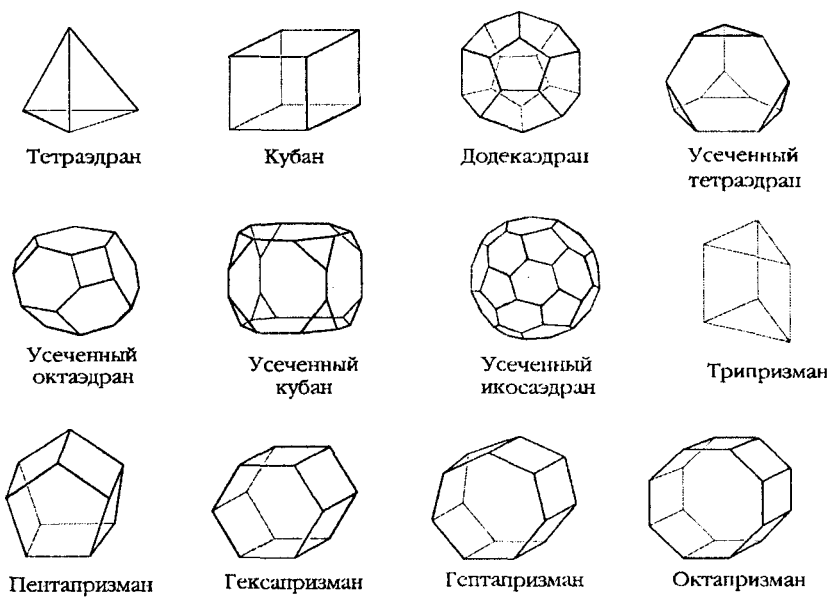


Рис. 1. Структура некоторых полиэдранов

гий напряжения полиэдранов вследствие существенных отклонений углов между связями от тетраэдрических, высокая симметрия молекул при отсутствии возможностей для конформационной оптимизации делают эти соединения термодинамически неустойчивыми, что затрудняет выбор благоприятных условий для их синтеза. Из названных выше соединений синтезированы только кубан, додекаэдран, трипризман и пентапризман. Попытки синтезировать тетраэдран до сих пор были безрезультатными, хотя получен тетра-трет-бутилтетраэдран [9].

Измерения термодинамических свойств полиэдранов ограничены из-за трудностей получения необходимого количества образцов достаточной чистоты. Поэтому подробно изучены лишь термодинамические свойства кубана [10], которые использовались для верификации и параметризации ряда расчетных методов. Косвенно оценены энтальпии образования додекаэдрана [11] и трипризмана [12]. Для других C_nH_n клеточных углеводородов выполнялись расчеты энтальпий образования, при этом различные оценки часто расходятся. В данной работе мы стремимся предложить наиболее обоснованные значения термодинамических функций полиэдранов: энтальпий образования, теплоемкости и энтропии в состоянии идеального газа, и оценить пределы достоверности наших и полученных ранее данных.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРКАСНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Для верификации квантово-химических методов расчета нами были использованы надежные экспериментальные значения термодинамических свойств и частот колебаний углеводородов – циклогексана C_6H_{12}, адамантана $C_{10}H_{16}$, пентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекана $C_{11}H_{14}$ (PCU), гептацикло[6.6.0^{2,6}.0^{3,13}.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{10,14}]тетрадекана

$C_{14}H_{16}$ (HCTD). Образцы пентациклоундекана и гептациклотетрадекана синтезированы в лаборатории профессора Марчанда (Department of Chemistry, North Texas State University). Измерения термодинамических свойств адамантана [13], PCU [14] и HCTD [15] проводились в лаборатории термодинамики органических веществ НИИ физико-химических проблем БГУ.

1.1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Энтальпии сгорания веществ определялись методом бомбовой калориметрии в калориметре с изотермической водной оболочкой [16]. Температура оболочки на протяжении опыта поддерживалась с точностью ± 0,0015 К. Температура в калориметрическом сосуде измерялась платиновым термометром сопротивления (100 Ом) и регистрировалась цифровым вольтметром. Энергетический эквивалент калориметра (отнесенный к 298,15 К) $\varepsilon = (148889 \pm 6{,}4)$ Дж·$К^{-1}$ был определен по эталонной бензойной кислоте марки К-1 с сертифицированным значением энтальпии сгорания $\Delta_c u^\circ$(cr, 298,15 К) = –(26434,6 ± 0,6) Дж·$г^{-1}$.

Как было установлено в предварительно проведенных опытах, исследуемые соединения не гигроскопичны и полностью сгорают без вспомогательных материалов. Образцы этих веществ для исследования готовились на воздухе путем прессования таблеток соответствующей массы. Взвешивание проводилось непосредственно в тигле на электронных весах Mettler Toledo AG 245 с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ г. Масса образцов в вакууме рассчитывалась по экспериментально измеренной плотности. После завершения эксперимента калориметрическая бомба вскрывалась, смыв с ее внутренней поверхности титровался 0,01 н раствором КОН.

Расчет исправленного подъема температуры проводился по стандартной методике [17]. Поправки Уошберна рассчитывались по методике, предложенной Прозеном, с учетом рекомендаций авторов работы [18]. Молярные массы веществ рассчитывались по молярным массам элементов, рекомендованных в [19], а энтальпии образования вычислены с использованием стандартных молярных энтальпий образования CO_2 (g) и H_2O (l), рекомендованных в [20].

Энтальпии сублимации и испарения веществ измерены в теплопроводящем дифференциальном микрокалориметре типа Кальве МИД-200 в специальных вакуумных калориметрических ячейках, описанных в [21]. Исследуемые образцы помещали в герметичные ячейки из нержавеющей стали с никелевой мембраной толщиной 0,2 мм. Масса навесок определялась с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г. После предварительного термостатирования калориметра испарение вещества инициировалось прокалыванием мембраны тонкой иглой, укрепленной в нижней части разъемного штока. Испарение, или сублимация, вещества в такой ячейке приближается к равновесному процессу. Калибровка калориметра осуществлялась измерением молярной энтальпии испарения (сублимации) бидистиллированной воды, декана и нафталина. Ошибка измерения энтальпии сублимации обычно не превышает ± 0,5–1,0 кДж·$моль^{-1}$. При расчете энтальпий парообразования массы образцов пересчитывались к вакууму и учитывались поправки на наличие насыщенного пара вещества над пробой в измерительной камере (объемом 0,641 $см^3$) перед началом измерений.

Давление насыщенного пара веществ измерялось интегральным эффузионным методом Кнудсена. Образец помещался в камеру из нержавеющей стали, герметизация которой осуществлялась при помощи тефлоновой прокладки. Камера помещалась в медный блок, а последний – в водяной термостат, точность термостатирования которого составляет ± 0,02 К. Образец взвешивался с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г. В качестве диафрагмы использовалась никелевая фольга толщиной 0,05 мм, с диаметром эффузионного отверстия, измеренного с точностью ± 0,0004 мм и подбираемого для каждого вещества индивидуально. Температура термостата измерялась стандартным платиновым термометром сопротивления (R_0 = 10,06 Ом). При расчетах кнудсеновского давления пара предполагалось, что пар имеет мономолекулярный состав. Давление насыщенного пара рассчитывалось по формуле

$$P = \frac{\Delta m}{ks \cdot \tau} \cdot \left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (1)$$

где Δm – потеря массы вещества за время τ; s – площадь эффузионного отверстия; k – коэффициент Клаузинга; M – молярная масса вещества.

В результате опытов по определению давления насыщенного пара бензойной кислоты марки К-1 было установлено, что погрешность определения давления пара не превышает ± 0,05·р. Конструкция установки и методика измерений подробно описаны в [22, 23].

Измерение теплоемкости веществ в конденсированном состоянии в интервале температур 5—300 К проводилось в адиабатическом калориметре ТАУ-1, изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва) и описанном в [24]. Исследуемый образец массой около 1 г помещается в ампулу из нержавеющей стали, герметизированную индиевым уплотнением. Ампула на скользящей посадке вставляется в калориметрическую втулку, снабженную манганиновым нагревателем. Втулка с ампулой подвешивается на трех нейлоновых нитях внутри адиабатического экрана. Температура ампулы измеряется изготовленным и проградуированным во ВНИИФТРИ железо-родиевым термометром сопротивления капсульного типа с сопротивлением R° = 45,32 Ом, расположенным на внутренней поверхности адиабатического экрана.

Адиабатические условия в калориметре поддерживаются блоком аналогового регулирования температуры экрана в пропорционально-интегрально-дифференциальном режиме с использованием четырехспайной дифференциальной термопары в качестве датчика разности температур между адиабатическим экраном и внешней поверхностью втулки с нагревателем.

Подвод теплоты осуществляется постоянным током определенной величины в течение задаваемого времени с помощью манганинового нагревателя на внешней поверхности втулки. При этом постоянно регулируется сила и напряжение тока для точного определения подаваемой энергии. Управление нагреванием и определение вводимой энергии, измерение температуры и расчет теплоемкостей в калориметрическом опыте проводится при помощи компьютера. Блок управления адиабатическим экраном представляет собой автономный прибор.

Из ампулы с веществом в специальной камере откачивался воздух, затем производилось ее заполнение гелием при давлении 6 кПа в качестве теплоносителя для установления теплового равновесия. Было показано, что присутствие такого количества гелия в ампуле вносит ничтожную по сравнению с точностью измерений погрешность и поэтому не требует введения специальных поправок. Взвешивание ампулы с образцом проводилось с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г при периодическом выдерживании ее в вакууме и на воздухе до постоянной массы. После загрузки и сборки измерительный узел помещался в сосуд с хладагентом. При этом образец в ампуле охлаждался с начальной скоростью 0,03–0,05 $К \cdot с^{-1}$. Измерение теплоемкости происходило в дискретных опытах, обычных для адиабатической калориметрии. В качестве хладагента в интервале температур от 5 до 100 К использовался жидкий гелий; а от 90 до 320 К – жидкий азот. Теплоемкость пустой ампулы измерялась в отдельной серии опытов. Для нахождения теплоемкости из суммарной теплоемкости, определенной отношением введенного в главном периоде количества теплоты к исправленному подъему температуры, вычиталась теплоемкость пустой ампулы и теплоемкость индиевой прокладки. Подъем температуры в опытах составлял 0,2–0,3 К в области 5 К и 4–6 К в области 300 К.

Надежность работы калориметрической установки подтверждена измерениями теплоемкости бензойной кислоты (марки К-1) и меди особой чистоты ОСЧ 11–4 (99,99 %). Погрешность измерений теплоемкости составляет $\pm 0{,}02 \cdot Cp$ при гелиевых температурах; в интервале от 10 до 40 ошибка измерений составляет $0{,}01 \cdot Cp$ и уменьшается до $0{,}004 \cdot Cp$ при температурах выше 40 К.

Измерение теплоемкости веществ в интервале 300–600 К проводилось на усовершенствованной и автоматизированной [25] установке тройного теплового моста. При нагревании прибора с постоянной скоростью возникают разности температур между блоком нагревателя и контейнерами, пропорциональные индивидуальным тепловым потокам, а следовательно, и полным теплоемкостям контейнеров с содержимым. Изменение температуры определялась по разности электрических потенциалов, возникающих в медно-копелевой (0,550 Cu + 0,450 Ni) термопаре. Контейнеры герметически закрыты, а внутреннее пространство прибора заполнено аргоном с давлением 6,5 кПа. В один из контейнеров помещается исследуемое вещество, другой заполняется веществом с хорошо известной температурной зависимостью для теплоемкости (медь чистотой 99,995 %), а третий остается пустым. Калибровка калориметра проводилась по меди чистотой 99,995 %. Точность определения теплоемкости веществ указанным методом оценивается примерно в ± 2 % [25].

Колебательные спектры. Спектры комбинационного рассеяния кристаллических гептациклотетрадекана и пентациклоундекана были получены на спектрометре RAMALOG 4 с аргоновым лазером (длина волны излучения $\lambda_в$ = 514,5 нм). ИК спектры кристаллических HCDT и PCU, взвешенных в вазелиновом масле, и HCDT, растворенного в бензоле, были изучены в диапазоне длин волн 400–75 $см^{-1}$ при помощи Фурье-спектрометра LAFS 1000 с разрешением 2,9 $см^{-1}$. ИК спектры этих веществ (кристаллическое состояние, в матрице из KBr) в длинноволновом диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ были записаны на спектрометре SPECORD-75 IR. Анализ нормальных колебаний проводился методом эмпирических силовых констант в

гармоническом приближении. С целью большей достоверности для HCTD рассчитаны интенсивности полос в ИК спектре, которые находятся в хорошем соответствии с экспериментом.

1.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КАРКАСНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Адамантан $C_{10}H_{16}$. Коммерческий образец адамантана был очищен трехкратной перекристаллизацией из ацетона и последующей сублимацией при температуре 333 K и давлении 0,5 кПа. Чистота образца, по данным газовой хроматографии, составляет 99,98 масс. %.

Низкотемпературная теплоемкость исследована Веструмом [26]. Измерение теплоемкости от 340 до 600 K было проведено нами на установке теплового моста. По этим данным рассчитаны термодинамические свойства адамантана в указанном интервале температур и термодинамические характеристики фазового перехода кристалл – жидкость: T_{fus} = 543,20 K, $\Delta_{fus}H^{o}_{m}$ = (13,96 ± 0,28) кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_{fus}S^{o}_{m}$ = = (25,7 ± 0,5) Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$. Значение энтальпии сублимации адамантана, определенное калориметрически, базируется на 15 опытах и составляет $\Delta_{sub}H^{o}_{m}$(307,81 K) = = (58,33 ± 0,15) кДж·моль$^{-1}$. Давление насыщенного пара измерено интегральным эффузионным методом Кнудсена с эффузионным отверстием диаметром 0,2265 ± 0,0004 мм.

Энтальпия образования адамантана $\Delta_{f}H^{o}_{m}$ = (g, 298,15 K) = (–134,10 ± 0,81) кДж·моль$^{-1}$ получена по энергии сгорания [27] и энтальпии сублимации [28], подтвержденной в [13].

В статистических расчетах термодинамических свойств использовано значение молекулярной массы адамантана M = 136,2364 г·моль$^{-1}$. Произведение главных моментов инерции адамантана I_{ABC} = 124,647·10^{-135} кг^{3}·м^{6} рассчитано на основе геометрических параметров, полученных методом молекулярной механики. Группа симметрии молекулы адамантана T_d и число симметрии s = 12. Частоты нормальных колебаний адамантана взяты из работы [29]: 2957 (2), 2950, 2940 (3), 2927, 2913, 2910 (3), 2900 (2), 2850 (3), 1472, 1455 (3), 1439 (2), 1370 (2), 1359 (3), 1321 (3), 1310 (3), 1288 (3), 1217 (2), 1189, 1128 (3), 1101 (3), 1043 (3), 990, 970 (3), 953 (2), 953, 873 (3), 800 (3), 756, 638 (3), 444 (3), 402 (2), 312 (3) см$^{-1}$; здесь и далее в скобках указано вырождение.

Рассчитанная таким образом энтропия идеального газа при T = 298,15 K составляет S^{o}_{m} = 322,2 Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$, а при T = 303,54 K S^{o}_{m} = 324,83 Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной S^{o}_{m} = 324,62 ± 0,76 Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$. Стандартная энтальпия адамантана (идеальный газ), полученная статистическим методом, равна $H^{o}_{T} - H^{o}_{0}$(298,15) = 21,15 кДж·моль$^{-1}$.

Пентациклоундекан $C_{11}H_{14}$. Образец пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекана был синтезирован по методике [30], очищен двойной вакуумной сублимацией при температуре T = 353 K и давлении p = 200 Па. Чистота образца контролировалась методом газовой хроматографии и составляла 98,9 масс. %. Плотность $C_{11}H_{14}$ ρ = (1083,8 ± 2,0) кг·м$^{-3}$ определена пикнометрическим методом, в качестве пикнометрической жидкости использовалась вода.

Теплоемкость PCU измерялась в диапазоне температур 5–320,6 K методом адиабатической калориметрии, от 300 K до 480 K методом тройного теплового

моста. Обнаружено, что при температуре 164,4 K вещество испытывает фазовый переход кристалл – кристалл с энтальпией $\Delta_{tr}H^{\circ}_{m}$ = (4,861 ± 0,038) кДж·моль$^{-1}$. Температура плавления T = 475,8 K и молярная энтальпия плавления $\Delta_{fus}H^{\circ}_{m}$ = (6,38 ± 0,12) кДж·моль$^{-1}$ определены интегрированием нерегулярного участка хода теплоемкости (460–520 K) по результатам двух экспериментов. По результатам измерения теплоемкости рассчитаны стандартные молярные термодинамические функции PCU в кристаллическом состоянии при T = 298,15 K: $C_{sat,m}$ = (184,4 ± 0,7) Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$; S°_{m} = (212,1 ± 0,9) Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$; $\Phi^{\circ}_{m} = S^{\circ}_{m} - H^{\circ}_{m}/T$ = (102,7 ± 0,4) Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$.

Калориметрические измерения энтальпии сублимации $C_{11}H_{14}$, основанные на 10 независимых экспериментах, позволили получить результат $\Delta_{sub}H^{\circ}_{m}$(336,86 K) = = (54,71 ± 0,94) кДж·моль$^{-1}$. С использованием разности молярных теплоемкостей газа и кристаллического состояния $\Delta^{g}_{cr}C_{p,m}$ = 49 Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$ в интервале 298,15–336,86 K (теплоемкость газа рассчитана методом статистической термодинамики) получено значение энтальпии сублимации $\Delta_{sub}H^{\circ}_{m}$(298,15 K) = (56,61 ± 0,95) кДж·моль$^{-1}$.

Давление насыщенного пара PCU измерялось методом Кнудсена (диаметр эффузионного отверстия мембраны 0,1780 ± 0,0004 мм при температурах от 273,21 K до 323,40 K. Температурная зависимость давления насыщенного пара может быть описана уравнением

$$\ln(p/Pa) = (25{,}74 \pm 0{,}44) - (6598 \pm 131)\cdot(K/T). \qquad (2)$$

Энтальпия сублимации, полученная по этим данным, составила $\Delta_{sub}H^{\circ}_{m}$(298,15 K) = = (54,86 ± 1,09) кДж·моль$^{-1}$, p(298,15) = 37,0 Па. Средневзвешенная величина по результатам измерения давления насыщенного пара и калориметрических измерений $\Delta_{sub}H^{\circ}_{m}$(298,15 K) = (55,85 ± 1,00) кДж·моль$^{-1}$.

Молярная энтальпия сгорания $\Delta_{c}H^{\circ}_{m}$ = –(6345,2 ± 4,8) кДж·моль$^{-1}$ и стандартная энтальпия образования PCU в кристаллическом состоянии $\Delta_{f}H^{\circ}_{m}$(cr, 298,15 K) = = (15,8 ± 4,9) кДж·моль$^{-1}$ определены по результатам пяти экспериментов. С учетом энтальпии сублимации стандартная энтальпия образования пентациклоундекана равна $\Delta_{f}H^{\circ}_{m}$(g, 298,15 K) = (71,7 ± 5,0) кДж·моль$^{-1}$.

Предполагая, что поправка на неидеальность газа пренебрежимо мала, стандартную молярную энтропию идеального газа при 298,15 K и p° = 101325 Па возможно вычислить при помощи уравнения

$$S^{\circ}_{m}(g, 298{,}15\ K) = S^{\circ}_{m}(cr, 298{,}15\ K) + \Delta_{sub}S^{\circ}_{m}(298{,}15) + \Delta_{expn}S^{\circ}_{m}, \qquad (3)$$

где $\Delta_{expn}S^{\circ}_{m}$ – изменение стандартной молярной энтропии, соответствующее расширению от давления пара на линии насыщения до p° = 101325 Па. По экспериментальным величинам S°_{m}(cr, 298,15 K) = 212,1 Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$, $\Delta_{expn}S^{\circ}_{m}$ = –65,8 Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$, $\Delta_{sub}S^{\circ}_{m}$ = 189,9 Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$ получено значение энтропии пентациклоундекана в состоянии идеального газа S°_{m}(g, 298,15 K) = 333,6 ± 3,4 Дж·K^{-1}·моль$^{-1}$.

Статистический расчет термодинамических свойств пентациклоундекана был проведен на основании следующих величин: молярная масса M = 146,232 г·моль$^{-1}$; произведение главных моментов инерции I_{ABC} = 138,9·10–135 кг^{3}·м^{6} (структурные параметры молекулы рассчитаны методом ММ2). Молекула соответствует группе симметрии C_s, число симметрии σ = 1. Волновые числа частот нормальных колебаний были получены из экспериментальных ИК и КР спектров и расчета нормальных координат: 2965 (4), 2955 (4), 2925 (2), 2905, 2860 (2), 2825, 1470,

1452, 1435, 1400, 1382 (2), 1364 (6), 1334, 1320, 1304, 1295 (2), 1280, 1277, 1268, 1240, 1210, 1175, 1145, 1139, 1130, 1100, 1083, 1070, 1040, 1030, 1010, 994, 983, 964, 950, 938, 925, 900, 897, 885, 830, 818, 790, 780, 750, 645, 615 (2), 550, 502, 475, 425, 390 и 360 $см^{-1}$. Рассчитанные таким образом молярные термодинамические функции для идеального газа при T = 298,15 K составляют: $C^{o}_{p,m}$ = 134,8 $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$; S^{o}_{m} = 330,8 $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$; $H^{o}_{T} - H^{o}_{0}$ = 18,73 $кДж·моль^{-1}$. Полученное при статистическом расчете значение стандартной энтропии $C_{11}H_{14}$ в состоянии идеального газа находится в соответствии с экспериментальным значением, полученным на основании III закона.

Гептациклотетрадекан $C_{14}H_{16}$. Образец HCTD был синтезирован по методике [31] и очищен перекристаллизацией из пропанона и двойной сублимацией в вакууме при T = 353K и p = 300 Па. Чистота образца контролировалась методом газовой хроматографии и составляла 99,80 масс. %. Плотность определялась пикнометрическим методом при использовании воды в качестве пикнометрической жидкости, плотность равна 1,242 $г·см^{-3}$ при T = 293 K.

Теплоемкость $C_{14}H_{16}$ в интервале температур 5–304 K измерена методом адиабатической калориметрии, от 300 до 500 K методом тройного теплового моста. При температуре T = 355 K обнаружен фазовый переход кристалл – кристалл с молярной энтальпией $\Delta_{tr}H^{o}_{m}$ = (14,67 ± 0,73) $кДж·моль^{-1}$. Температура плавления HCTD равна 440 K, молярная энтальпия плавления $\Delta_{fus}H^{o}_{m}$ = (5,57 ± 0,28) $кДж·моль^{-1}$. Молярные энтропии фазового перехода кристалл – кристалл и плавления равны соответственно 41,28 $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$ и 12,65 $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$. Термодинамические функции HCTD (кристалл) $C^{o}_{p,m}$, S^{o}_{m}, $(H^{o}_{T} - H^{o}_{0})/T$ и Φ^{o}_{m}, полученные на основании экспериментального измерения теплоёмкости, соответственно равны (193,68 ± ± 0,77) $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$; (166,70 ± 0,70) $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$; (84,46 ± 0,35) $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$ и (82,25 ± 0,40) $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$ при температуре T = 298,15 K. Также нами была рассчитана стандартная энтропия гептациклотетрадекана в состоянии идеального газа при p = 101325 Па и T = 298,15 K (по процедуре, описанной выше): S^{o}_{m}(g, 298,15) = (337,11 ± 5,53) $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$.

Энтальпия сублимации гептациклотетрадекана определялась калориметрически в серии из семи опытов и составила $\Delta_{sub}H^{o}_{m}$(333,77 K) = (77,99 ± 0,38) $кДж·моль^{-1}$. Пересчет этой величины к температуре 298,15 проводился с учетом средней разности теплоемкостей в интервале температур 298,15–333,77 K: $\{C_{p,m}(g) - C_{p,m}(cr)\}$ = = –(36,6 ± 2,0) $Дж·К^{-1}·моль^{-1}$, полученной из экспериментальных данных по теплоемкости кристаллического HCTD и теплоемкости идеального газа, рассчитанной методом статистической термодинамики. Таким образом, $\Delta_{sub}H^{o}_{m}$(298,15 K) = (79,29 ± ± 0,39) $кДж·моль^{-1}$.

Измерение давления насыщенного пара над твердым $C_{14}H_{16}$ проводилось в интервале температур 297,7–349,4 K. В опытах использовалась диафрагма из никелевой фольги с диаметром эффузионного отверстия 0,258 мм. Полученные экспериментальные величины описываются уравнением

$$\ln(p/Pa) = (-10078 \pm 146)(K/T) + (33,64 \pm 0,45). \quad (4)$$

С учетом этого уравнения молярная энтальпия сублимации гептациклотетрадекана равна $\Delta_{sub}H^{o}_{m}$(321,16 K) = (83,79 ± 1,21) $кДж·моль^{-1}$ при средней температуре

эксперимента T = 321,16 K. Пересчет этого значения к температуре 298,15 K позволил получить значение $\Delta_{sub}H^{o}_{m}(298,15\ K) = (84,60 \pm 1,22)$ кДж·моль$^{-1}$. В дальнейших расчетах использовалось средневзвешенное значение энтальпии сублимации $\Delta_{sub}H^{o}_{m}(298,15\ K) = (79,78 \pm 1,63)$ кДж·моль$^{-1}$, найденное по результатам эффузионных и калориметрических измерений.

Энтальпия сгорания кристаллического HCTD определялась в серии из 5 калориметрических опытов, температура опытов T = 298,15 K. Получены следующие величины стандартной энергии и энтальпии сгорания: $\Delta_{c}U^{o}_{m} = -(7733,33 \pm 2,65)$ кДж·моль$^{-1}$; $\Delta_{c}H^{o}_{m} = -(7733,33 \pm 2,65)$ кДж·моль$^{-1}$. Рассчитанная по этим данным стандартная энтальпия образования кристаллического гептациклотетрадекана составляет $\Delta_{f}H^{o}_{m}(cr, 298,15\ K) = -(52,59 \pm 3,27)$ кДж·моль$^{-1}$. С учетом энтальпии сублимации стандартная молярная энтальпия образования газообразного HCTD равна $\Delta_{f}H^{o}_{m}(g, 298,15\ K) = (27,19 \pm 3,65)$ кДж·моль$^{-1}$.

Был проведен статистический расчет свойств $C_{14}H_{16}$ в приближении идеального газа. Главные моменты инерции молекулы равны $9,74 \cdot 10^{-45}$ кг·м^2, $9,74 \cdot 10^{-45}$ кг·м^2 и $5,45 \cdot 10^{-45}$ кг·м^2 (геометрия молекулы определена авторами работы [32] по данным электронной дифракции). Молекула гептациклотетрадекана принадлежит к группе симметрии D_{4d}, число симметрии $\sigma = 4$. Набор частот нормальных колебаний был получен после анализа экспериментальных спектров: 2948 (11), 2930 (3), 2830, 2858, 1455, 1451, 1374 (2), 1365 (2), 1360, 1359, 1349, 1346 (2), 1343, 1341 (2), 1320, 1316, 1308 (2), 1300, 1296 (3), 1294, 1260 (2), 1245, 1232 (2), 1170 (2), 1125 (2), 1101, 1090 (2), 1068, 1052, 1023, 1000 (2), 990, 972 (2), 966, 955, 938, 890 (2), 868, 860 (2), 825, 818, 790 (2), 770, 764, 635, 602 (2), 587, 560, 522, 490, 465, 417, 360 (2) см$^{-1}$.

Рассчитанная молярная стандартная энтропия идеального газа составила при T = 298,15 K $S^{o}_{m} = 336,83$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ и хорошо соотносится с экспериментальной величиной. Стандартная энтальпия $H^{o}_{T} - H^{o}_{0}(298,15) = 20,75$ кДж·моль$^{-1}$ при той же температуре.

Циклогексан C_6H_{12}. Циклогексан относится к наиболее изученным в термодинамическом плане веществам. Измерения энтальпий сгорания и парообразования выполнены в Национальном бюро стандартов США (NBS) [33, 34, 35]. Энтальпия образования газа равна –123,4±0,8 кДж·моль$^{-1}$ [13]. Статистические расчеты выполнены в ИВТАН [36]: $S^{o}_{m}(g, 298,15) = 297,39$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$; $H^{o}_{T} - H^{o}_{0}(g, 298,15) = 17,55$ кДж·моль$^{-1}$.

2. ВЫБОР МЕТОДОВ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Расчеты интересующих нас термодинамических и спектральных свойств веществ (энтальпии образования, энтропии, теплоемкости и др.) выполняются методами квантовой механики и статистической термодинамики. В качестве промежуточных результатов таких расчетов выступают молекулярные структуры, частоты нормальных колебаний и электронные энергии в равновесном геометрическом состоянии. Эти свойства молекулы можно определить и экспериментально, причем в расчетах термодинамических свойств, по возможности, используются экспериментальные параметры. Путем сопоставления экспериментальных и расчетных характеристик молекулы можно судить о надежности того или иного расчетного

52. Зак. 2459.

метода. В отличие от эмпирических (молекулярно-механических) и полуэмпирических, неэмпирические (ab initio) расчеты можно выполнить для любой молекулы или фрагмента, без привлечения каких-либо экспериментальных сведений об изучаемой системе. В данной работе мы выполняли неэмпирические расчеты в однодетерминантном приближении (метод самосогласованного поля). Точность неэмпирических расчетов для геометрического строения молекул (а значит, и для других характеристик) изменяется в широких пределах (от умеренной до очень высокой) в зависимости от вида применяемых атомных волновых функций. Поэтому следовало обосновать выбор базиса, способ учета электронной корреляции, необходимость введения эмпирических поправок. Критериями выбора служили точность и трудоемкость (потребность компьютерной памяти и затраты времени) расчетов. В качестве объектов, для которых выполнены тестовые расчеты, выбраны кубан, для которого хорошо изучены молекулярная структура и колебательные спектры, а также два каркасных углеводорода, исследованных в нашей лаборатории: пентацикло[5.4.0.$0^{2,6}$.$0^{3,10}$.$0^{5,9}$]ундекан (PCU, $C_{11}H_{14}$) и гептацикло[6.6.$0^{2,6}$.$0^{3,13}$.$0^{4,11}$.$0^{5,9}$.$0^{10,14}$]тетрадекан (HCTD, $C_{14}H_{16}$), для которых известны энтальпии образования и энтропия в газообразном состоянии, а также частоты колебаний и геометрия молекулы (гептациклоундекан).

Известно, что структура предельных углеводородов хорошо воспроизводится расчетами в базис-31* и даже ниже. Нами использованы результаты расчета структур на этом или более высоком уровне MP2/6-31*, за исключением $C_{60}H_{60}$, для которого наши технические средства (компьютер PIII-866/256M) позволили выполнить лишь полуэмпирические расчеты.

Существует обширная практика расчета частот нормальных колебаний в базисе 6-31* с последующим масштабированием частот путем умножения на 0,8929 (метод G2) или другие близкие значения [37]. Мы сравнили возможности расчетов 6-31*, MP2/6-31* и некоторых других для каркасных углеводородов (табл. 1). В результате разработаны рекомендации по расчету частот нормальных колебаний полиэдранов и использованию их для оценки энергии нулевых колебаний (ZPVE) и энтропии теплового движения. Оптимальным с точки зрения соотношения затрат и точности (без масштабирования) представляется метод MP2/6-31*. Частоты нормальных колебаний, полученные этим методом, достаточно близки к экспериментальным, дальнейшее расширение базиса и увеличение порядка учета электронной корреляции не дает существенного улучшения точности расчета. При

Таблица 1

Отношение экспериментальных колебательных частот некоторых каркасных углеводородов к рассчитанным значениям

Вещество	Расчет 6-31*		Расчет MP2/6-31*	
	C–H	Остальные	C–H	Остальные
Адамантан	0,9086 ± 0,0158	0,9090 ± 0,0489	0,9427 ± 0,0138	0,9578 ± 0,0362
HCTD	0,9039 ± 0,0156	0,9356 ± 0,0568	0,9385 ± 0,0193	0,9968 ± 0,0656
PCU	0,9015 ± 0,0178	0,9371 ± 0,0566	0,9327 ± 0,0196	0,9985 ± 0,0671
Кубан	0,9095 ± 0,0030	0,8804 ± 0,0409	0,9480 ± 0,0025	0,9678 ± 0,0613

этом для расчета энергии нулевых колебаний все частоты умножаются на 0,96. Для статистических расчетов частоты С–Н валентных колебаний умножаются на 0,95, а остальные берутся без изменения.

Несмотря на то что результаты расчетов в базисе 6-31* без учета электронной корреляции больше отличаются от экспериментальных, использование масштабирующих множителей позволяет оценить колебательные частоты с достаточно высокой степенью точности. В этом случае как для расчета ZPVE, так и для статистических расчетов все частоты умножаются на 0,8929. Следует отметить, что для напряженных молекул расчет колебательных частот с учетом электронной корреляции приводит к большему разбросу относительно экспериментальных значений, чем расчет без электронной корреляции с масштабированием. В то же время, для менее напряженных структур результаты расчета колебательных частот с использованием метода MP2 более точны.

Для расчета энтальпий образования неэмпирическими методами широко используется метод изодесмических и гомодесмических реакций. Мы остановили свой выбор на гомодесмической реакции с участием адамантана и циклогексана:

$$C_nH_n + n/4\ C_6H_{12} = n/4\ C_{10}H_{16}. \qquad (5)$$

Преимущества такого выбора очевидны. Термодинамические и молекулярные свойства адамантана и циклогексана исследованы с высокой точностью. Энтальпии сублимации получены как исходя из давления пара, так и в прямых калориметрических экспериментах. Наборы колебательных частот позволяют воспроизвести экспериментальные значения энтропии газа. Коэффициенты в уравнении и колебательные поправки к электронной энергии невелики. Выбор общей реакции для всех полиэдранов позволяет избежать дополнительной погрешности при сравнении их энтальпий образования. Естественно было бы в качестве такой реакции использовать превращение в кубан, но мы считаем известное значение его энтальпии образования недостоверным вследствие недостоверности энтальпии сублимации.

Результаты расчета энтальпий образования некоторых каркасных углеводородов различными методами, в том числе эмпирическими, приведены в табл. 2 и табл. 3. Важно, что выбранные углеводороды не использовались для параметризации методов. Энтальпии образования углеводородов C_xH_y рассчитывались из энтальпий реакций

$$C_xH_y + (8x - 5y)/12\ C_6H_{12} = (2x - y)/4\ C_{10}H_{16}, \qquad (6)$$

вычисленных квантовохимическими методами, и экспериментальных энтальпий образования газообразных циклогексана и адамантана по закону Гесса. Вычисленная энтальпия реакции получалась суммированием трех частей: изменения электронно-ядерной энергии

$$\Delta E = (2x - y)/4\ E(C_{10}H_{16}) - (8x - 5y)/12\ E(C_6H_{12}) - E(C_xH_y), \qquad (7)$$

изменения энергии нулевых колебаний

$$\Delta ZPVE = (2x - y)/4\ ZPVE(C_{10}H_{16}) - (8x - 5y)/12\ ZPVE(C_6H_{12}) - ZPVE(C_xH_y) \qquad (8)$$

и изменения энергии теплового движения

$$H^\circ_{298} - H^\circ_0 = (2x - y)/4\ H_t(C_{10}H_{16}) - (8x - 5y)/12\ H_t(C_6H_{12}) - H_t(C_xH_y). \qquad (9)$$

Таблица 2

Данные для расчета энтальпий образования некоторых каркасных углеводородов

Параметр	Адамантан	Циклогексан	HCTD	PCU	Кубан
эксперимент					
E, Хартри	–	–	–	–	–
ΔE, кДж·моль$^{-1}$	–	–	–	–	–
ZPVE, кДж·моль$^{-1}$	621,86	433,64	703,75	589,02	338,88
ΔZPVE, кДж·моль$^{-1}$	–	–	5,46	4,24	37,56
$H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_{0}$, кДж·моль$^{-1}$	21,14	17,55	20,79	18,73	14,8 0
$\Delta(H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_{0})$, кДж·моль$^{-1}$	–	–	–4,17	–2,78	–7,62
$\Delta_f H^{\circ}_m$(g, 298,15 K), кДж·моль$^{-1}$	–134,6	–123,1	27,19	71,70	622,2 (?)
расчет 6-31*					
E, Хартри	–388,02648	–234,20801	–539,48968	–424,67900	–307,39391
ΔE, кДж·моль$^{-1}$	–	–	–92,07	–162,64	–638,08
ZPVE, кДж·моль$^{-1}$	613,09	427,95	681,26	568,99	339,65
ΔZPVE, кДж·моль$^{-1}$	–	–	16,81	15,27	30,63
$H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_{0}$, кДж·моль$^{-1}$	21,83	18,07	22,05	19,82	14,69
$\Delta(H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_{0})$, Дж·моль$^{-1}$	–	–	–4,75	–3,27	–7,17
$\Delta_f H^{\circ}_m$ (g, 298,15 K), кДж·моль$^{-1}$	–	–	–	–	–
расчет MP2/6-31*					
E, Хартри	–389,33497	–234,99243	–541,31589	–426,11284	–308,41471
ΔE, кДж·моль$^{-1}$	–	–	–111,69	–179,73	–709,86
ZPVE, кДж·моль$^{-1}$	628,95	440,03	693,74	582,70	339,80
ΔZPVE, кДж·моль$^{-1}$	–	–	19,70	15,16	38,04
$H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_{0}$, кДж·моль$^{-1}$	20,35	17,15	20,50	18,60	14,74
$\Delta(H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_{0})$, кДж·моль$^{-1}$	–	–	–5,19	–3,63	–8,34
$\Delta_f H^{\circ}_m$(g, 298,15 K), кДж·моль$^{-1}$	–	–	–	–	–

Таблица 3

Энтальпии образования некоторых каркасных углеводородов, рассчитанные разными методами (I — с использованием расчетных частот колебаний, II — с экспериментальными частотами для вспомогательных веществ, III — все частоты экспериментальные)

Вещество	6-31*			MP2/6-31*			Эксперимент
	I	II	III	I	II	III	
HCTD	6,77	–3,68	17,55	23,95	26,87	37,17	27,19
PCU	67,54	59,13	78,07	85,1	88,72	95,16	71,70
Кубан	593,22	587,4	586,74	658,76	659,37	658,52	622,2 ?

Электронно-ядерная энергия каждой молекулы рассчитывалась неэмпирическим методом с оптимизацией структуры молекулы и учетом симметрии. Энергия нулевых колебаний рассчитывалась как

$$ZPVE = \frac{1}{2}\sum_i h\nu_i N, \qquad (10)$$

где h – постоянная Планка, ν_i – частота колебания, N – число Авогадро. Энтальпия теплового движения рассчитывалась методом статистической термодинамики. Выполнены три варианта расчета, различающиеся источниками колебательных частот для расчета ZPVE и термической поправки для T = 298,15 K. В варианте I источником частот нормальных колебаний для всех участников реакции был квантовохимический расчет с масштабированием, в варианте II для циклогексана и адамантана взяты экспериментальные частоты, в варианте III частоты колебаний всех веществ экспериментальные. В дальнейшем при расчете энтальпий образования полиэдранов использовался комбинированный вариант, в котором для циклогексана и адамантана брались экспериментальные частоты, а для C_nH_n – экспериментальные, расчетные либо дополненные расчетными экспериментальные частотные наборы (эти же частоты использовались для статистических расчетов).

На основании данных табл. 3 мы считаем, что для полиэдранов методы MP2/6-31* и 6-31* позволяют рассчитывать энтальпии образования с точностью до 5 кДж·моль$^{-1}$ на группу CH, причем по случайным причинам последний метод может давать более точные значения. Различие результатов двух методов весьма значительное и обусловлено, главным образом, различием в оценке разности электронных энергий участников реакций. Усредненное значение представляется нам более достоверным, чем любое из двух, полученных разными методами.

3. ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КЛЕТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_nH_n

Результаты промежуточных расчетов стандартных энтальпий образования пентапризмана ($C_{10}H_{10}$), гексапризмана ($C_{12}H_{12}$), усеченного тетраэдрана ($C_{12}H_{12}$), гептапризмана ($C_{14}H_{14}$), октапризмана ($C_{16}H_{16}$), усеченного октаэдрана ($C_{24}H_{24}$) и усеченного кубана ($C_{24}H_{24}$) представлены в табл. 4. В табл. 5 приведены рекомендуемые нами значения стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ_m$ полиэдранов в состоянии идеального газа.

3.1. ТЕТРАЭДРАН C_4H_4

Тетраэдран (трицикло[1.1.0.0^{2,4}]бутан), несмотря на многочисленные попытки, еще не синтезирован, но получено его тетра-трет-бутил производное и подтверждена T_d симметрия этого соединения [9]. В обзоре [38] собраны сведения по синтезу и свойствам тетра-трет-бутилтетраэдрана, тетраэдрана и некоторых его валентных аналогов.

Тетраэдран является одним из наиболее напряженных углеводородов и, следовательно, одним из наиболее сложных объектов для достоверных расчетов. Совре-

53. Зак. 2459.

Таблица 4

Энтальпии образования полиэдранов, вычисленные в данной работе

Параметр	Пента-призман	Гекса-призман	Усеченный тетраэдран	Гепта-призман	Окта-призман	Усеченный октаэдран	Усеченный кубан
расчет 6-31*							
E, Хартри	–384,342	–461,196	–461,292	–538,010	–614,803	–922,613	–922,298
ΔE, кДж·моль$^{-1}$	–536,54	–618,86	–428,44	–932,51	–1236,30	–781,98	–1608,56
ZPVE, кДж·моль$^{-1}$	43,32	522,92	527,06	612,18	701,12	1088,50	1077,90
ΔZPVE, кДж·моль$^{-1}$	38,23	41,74	37,60	46,59	51,76	40,82	51,12
$H^\circ_{298} - H^\circ_0$, кДж·моль$^{-1}$	16,56	19,72	20,58	23,46	27,42	34,03	44,12
$\Delta(H^\circ_{298} - H^\circ_0)$, кДж·моль$^{-1}$	–7,58	–8,95	–9,81	–10,90	–13,06	–12,49	–22,58
$\Delta_f H^\circ_m$ (g, 298,15 K), кДж·моль$^{-1}$	479,0	617,0	369,2	859,4	1154,8	689,4	1515,5
расчет MP2/6-31*							
E, Хартри	–358,627	–462,739	–462,842	–539,815	–616,874	–	–
ΔE, кДж·моль$^{-1}$	–601,58	–757,89	–487,48	–1008,10	–1302,92	–	–
ZPVE, кДж·моль$^{-1}$	435,27	524,77	535,94	615,24	704,06	–	–
ΔZPVE, кДж·моль$^{-1}$	35,28	39,89	28,72	43,53	48,82	–	–
$H^\circ_{298} - H^\circ_0$, кДж·моль$^{-1}$	16,04	19,08	19,30	22,64	26,56	–	–
$\Delta(H^\circ_{298} - H^\circ_0)$, кДж·моль$^{-1}$	–7,07	–8,31	–8,53	–10,07	–12,20	–	–
$\Delta_f H^\circ_m$ (g, 298,15 K), кДж·моль$^{-1}$	552,4	694,2	428,2	937,2	1223,5	–	–

менные расчеты $\Delta_f H^\circ_m$ выполнены методом G2 по разным реакциям: 529,7 [39] и 533,6 [40] кДж·моль$^{-1}$. Мы приняли среднее значение 531,6 кДж·моль$^{-1}$ (см. табл. 4, 5).

3.2. ТРИПРИЗМАН C_6H_6

К настоящему времени синтезированы сам трипризман (тетрацикло[2,2,0,$0^{2,6}$,$0^{3,5}$]-гексан) [45] и некоторые его производные. Следует отметить, что и трипризман, и его производные обладают уникальной для столь напряженных соединений термической стабильностью. Так, период полураспада незамещенного призмана при 363 K составляет около 11 ч [46]. Еще более устойчивы замещенные призманы, особенно содержащие объемные заместители. Например, перфторгексаметилтрипризман разлагается лишь при 453 K [46].

Таблица 5

Рекомендуемые значения энтальпий образования полиэдранов

Вещество		Энтальпия образования $\Delta_f H^o_m$ (g, 298,15 K), кДж·моль$^{-1}$			
		Наши расчеты	Литературное значение	Источник	Рекомендуемое значение
Тетраэдран	C_4H_4				531,6
Трипризман	C_6H_6	571,4 ± 25,3	547,0	G2 [41]	547,0
Кубан	C_8H_8	622,6 ± 35,9	622,2±	Эксперимент [10]	610 ± 10,0
Пентапризман	$C_{10}H_{10}$	515,6 ± 36,8	504,2	6-31G*; использовался IS эквивалент CH-группы –38,45338 а.е. [42]	515,6 ± 36,8
Гексапризман	$C_{12}H_{12}$	655,6 ± 38,6	642,7	6-31G*; использовался IS эквивалент CH-группы –38,45338 а.е. [42]	655,6 ± 38,6
Усеченный тетраэдран	$C_{12}H_{12}$	398,7 ± 29,5	389,0	6-31G*; использовались атомные IS эквиваленты [43]	398,7 ± 29,5
Гептапризман	$C_{14}H_{14}$	898,3 ± 38,9	887,0	6-31G*; использовался IS эквивалент CH-группы –38,45338 а.е. [42]	898,3 ± 38,9
Октапризман	$C_{16}H_{16}$	1189,2 ± 34,4	1184.5	6-31G*; использовался IS эквивалент CH-группы –38,45338 а.е. [42]	1189,2 ± 34,4
Додекаэдран	$C_{20}H_{20}$		76,1 ± 4,2	Экспериментально-аддитивная оценка [11, 44]	76,1 ± 4,2
Усеченный октаэдран	$C_{24}H_{24}$	689,4			684,6
Усеченный кубан	$C_{24}H_{24}$	1515,5			1510,7
Усеченный икосаэдран	$C_{60}H_{60}$				1766,3

Экспериментальное значение энтальпии образования трипризмана отсутствует, но получено оценочное значение на основании данных о гексаметил- и гексатрифторметилпроизводных бензола и призмана [12], равное 481,16 кДж·моль$^{-1}$. Достоверность этой оценки представляется сомнительной, поскольку для перегруппировки гексаметил- и гексатрифторметилпризмана в те же производные бензола получены совершенно разные экспериментальные значения теплоты реакции (381,6 и 246,9 кДж·моль$^{-1}$ соответственно), а оценка $\Delta_f H^o_m$ основана на предположении о том, что изомеризация призмана в бензол будет происходить с тем же тепловым эффектом, что и для гексаметилпризмана. Такое предположение ничем не обосновано.

Мы исследовали превращения замещенных призманов в производные бензола методами MP2/6-31* и 6-31*. Результаты расчета (пренебрегая изменениями ZPVE и энтальпии теплового движения) близки к известным экспериментальным значениям, за исключением энтальпии изомеризации перфторгексаметилпроизводного дьюаровского бензола в перфторгексаметилбензол. Энтальпия изомеризации незамещенного

призмана ожидается значительно большей, чем гексаметилпризмана, что и подтверждено расчетами $\Delta_f H^\circ_m$ трипризмана методами G2(MP2) [47]: 556,5 кЦж·моль$^{-1}$ и G2 [41]: 547,0 кЦж·моль$^{-1}$. Для использования мы рекомендуем последнее значение.

3.3. КУБАН C_8H_8

Кубан (пентацикло[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]октан) и его производные являются наиболее изученными углеводородами этого класса [3]. Впервые кубан был синтезирован в 1964 г. [48], сейчас известно несколько методов синтеза кубанов [48–50]. Химия кубана и его производных продолжает интенсивно развиваться. Эти вещества термически довольно стабильны. Сам кубан начинает разлагаться при температурах ~ 473 K [46].

Кубан к настоящему времени является единственным полиэдрическим углеводородом C_nH_n, для которого экспериментально определена энтальпия образования методом бомбовой калориметрии: $\Delta_f H^\circ_m$(298,15, тв.) = 541,8 ± 3,3 кЦж·моль$^{-1}$ [10]. Давление пара кубана измерено методом Кнудсена в интервале температур 239–262 K, полученная энтальпия сублимации для 298 K $\Delta_{sub} H^\circ_m = 80,4 \pm 1,7$ кЦж·моль$^{-1}$ нам представляется значительно завышенной, несмотря на весьма высокую плотность кристаллического кубана: 1,29 г·см$^{-3}$ [6] и соответственно плотную упаковку. Так, HCTD, обладающий близким значением плотности 1,242 г·см$^{-3}$, имеет энтальпию сублимации 79,29 кЦж·моль$^{-1}$ при молекулярной формуле $C_{13}H_{16}$. Энтальпия сублимации кубана получена из регрессии давления насыщенного пара и не подтверждена калориметрическими экспериментами. Техника измерений не описана, а данные по низким давлениям пара весьма часто оказываются ошибочными. Не согласуются данные по давлению пара [10] и с величиной энтропии газа, рассчитанной методом статистической термодинамики (см. следующий раздел). Энтальпия образования газообразного кубана $\Delta_f H^\circ_m$(298,15, газ) = 622,2 кЦж·моль$^{-1}$ [10] может быть в действительности ниже на 10-20 кЦж·моль$^{-1}$. Интересно, что расчеты методами G2(MP2, SVP) [51] и G2 [52] по реакции *bond separation* дают значения $\Delta_f H^\circ_m$(298,15, газ) = = 602,5 кЦж·моль$^{-1}$. Мы приняли значение 610 кЦж·моль$^{-1}$.

3.4. ПЕНТАПРИЗМАН $C_{10}H_{10}$

Пентапризман (гексацикло[5.3.0.0.^{2,6}.0^{4,10}.0^{4,9}.0^{5,8}]декан) и его производные в настоящее время синтезированы [53]. Экспериментальное значение энтальпии образования еще не определено, предлагается полученное нами значение $\Delta_f H^\circ_m$= 515,6 кЦж·моль$^{-1}$ (см. табл. 4, 5).

3.5. ГЕКСАПРИЗМАН $C_{12}H_{12}$

Гексапризман (гептацикло[6.4.0.0^{2,7}.0^{3,12}.0^{4,11}.0^{5,10}.0^{6,9}]додекан) и его производные еще не синтезированы, но получены соединения близкой структуры: 1,4-бисгомогексапризман [54] и секогексапризман [55]. Предлагается полученное нами значение энтальпии образования 655,6 кЦж·моль$^{-1}$ (см. табл. 4, 5).

3.6. УСЕЧЕННЫЙ ТЕТРАЭДРАН $C_{12}H_{12}$

Усеченный тетраэдран (гептацикло[5.5.0.0^{2,12}.0^{3,5}.0^{4,10}.0^{6,8}.0^{9,11}]додекан) также еще не синтезирован, предполагаемые пути синтеза описаны в [46]. Согласно данным расчетов, усеченный тетраэдран гораздо стабильнее своего изомера гексапризмана [56]. Расчетные значения энтальпий образования, приводимые в литературе, для этого вещества достаточно хорошо согласуются между собой, интервал составляет от 364,8 до 389,1 кДж·моль$^{-1}$ [43, 56, 57], рекомендуется полученное нами значение $\Delta_f H^o_m$ = 398,7 кДж·моль$^{-1}$ (см. табл. 4, 5).

3.7. ГЕПТАПРИЗМАН $C_{14}H_{14}$

К настоящему времени гептапризман (октацикло[7.5.0.0^{2,8}.0^{3,14}.0^{4,13}. 0^{5,12}.0^{6,11}.0^{7,10}]тетрадекан) и его производные не синтезированы. Рекомендуется полученное нами значение энтальпии образования 898,3 кДж·моль$^{-1}$ (см. табл. 4, 5).

3.8. ОКТАПРИЗМАН $C_{16}H_{16}$

Октапризман (нонацикло[8.6.0.0^{2,9}.0^{3,16}.0^{4,15}.0^{5,14}.0^{6,13}.0^{7,12}.0^{8,11}]гексадекан) также еще не синтезирован. Различными методами [42, 58, 59] получены довольно близкие значения теплот образования октапризмана, от 988,1 до 1184,5 кДж·моль$^{-1}$. Для энтальпии образования этого вещества рекомендуется полученное нами значение 1189,2 кДж·моль$^{-1}$ (см. табл. 4, 5). Некоторые расчетные методы предсказывают для октапризмана неплоские восьмичленные циклы, что может быть связано со стремлением сохранить тетраэдрический угол. Неэмпирические методы не подтверждают такое предсказание. Вероятно, у высших призманов циклы могут быть неплоскими [59].

3.9. ДОДЕКАЭДРАН $C_{20}H_{20}$

В настоящее время известно несколько вариантов синтеза додекаэдрана (ундекацикло[9.9.0.0.^{2,9}.0.^{3,7}.0^{4,20}.0^{5,18}.0^{6,16}.0^{8,15}.0^{10,14}.0^{12,19}.0^{13,17}]эйкозана) [60–62]. В работе [11, 44] энтальпия образования додекаэдрана была косвенно оценена на основании калориметрических данных о теплотах сгорания и давления паров (измерены методом потока) кристаллических [1,1,1,1]-пагодана (I), 4,9-бис (метоксикарбонил) пагодана (II) и 1,6-бис(метоксикарбонил)додекаэдрана (III). Из полученных данных определены теплоты образования и теплоты сублимации для веществ I–III. Теплота образования додекаэдрана ($\Delta_f H^o_m$ = 76,1 кДж·моль$^{-1}$, рекомендуемое значение) была оценена с использованием групповых инкрементов для метоксикарбонильных групп. Интересно, что такое же значение $\Delta_f H^o_m$ додекаэдрана получается при расчете методом ММ2 из гомодесмической реакции обмена с участием I–III, тогда как ММ3 приводит к совершенно иному значению. Неэмпирические методы (6-31*, MP2/6-31*) [63] согласуются с экспериментальной оценкой.

3.10. УСЕЧЕННЫЙ ОКТАЭДРАН $C_{24}H_{24}$

Молекула усеченного октаэдрана относится к точечной группе симметрии O_h, сведений о синтезе этого соединения и его производных в настоящее время в литературе нет. Энтальпия образования усеченного октаэдрана нами была рассчитана методом молекулярной механики, ее значение составляет $\Delta_f H^\circ_m$ = 757,47 кДж·моль$^{-1}$. Методом 6-31* нами получено рекомендуемое значение 689,4 кДж·моль$^{-1}$.

3.11. УСЕЧЕННЫЙ КУБАН $C_{24}H_{24}$

Молекула усеченного кубана относится к точечной группе симметрии O_h, сведений о синтезе этого соединения и его производных в настоящее время в литературе нет. Энтальпия образования усеченного кубана $\Delta_f H^\circ_m$ = 1515,52 кДж·моль$^{-1}$ была рассчитана нами методом 6-31*.

3.12. УСЕЧЕННЫЙ ИКОСАЭДРАН $C_{60}H_{60}$

Усеченный икосаэдран является структурным аналогом фуллерена C_{60}. До настоящего времени сама молекула и ее производные не синтезированы, и в литературе нет оценок энтальпий образования этого вещества. Нами получены величины энтальпии образования $\Delta_f H^\circ_m$ = 1766,3 кДж·моль$^{-1}$ (ММ2), 4080,2 кДж·моль$^{-1}$ (АМ/1) и 3396,4 кДж·моль$^{-1}$ (РМ/3). Столь драматические различия косвенно свидетельствуют о невысокой достоверности расчетов для этой сложной молекулы. Кроме того, полуэмпирические методы совершенно неудовлетворительно предсказывают энтальпии образования фуллеренов и гидрида $C_{60}H_{36}$. Поэтому рекомендуется значение, полученное при помощи метода ММ2.

4. СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_nH_n В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Расчет термодинамических свойств полиэдранов в состоянии идеального газа проводился в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор по методике [64]. Использовались по возможности экспериментальные молекулярные параметры, а при их отсутствии – расчетные наилучшего доступного уровня. *Результаты расчетов приведены в табл. 6.*

4.1. ТЕТРАЭДРАН C_4H_4

Тетраэдран является простейшей полиэдрической молекулой группы симметрии T_d, число симметрии σ = 12. Поскольку данные эмпирических расчетов для столь напряженной молекулы нельзя считать достоверными, произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 0{,}226 \cdot 10^{-135}$ кг^3·м^6 вычислено по геометрическим параметрам, полученным при оптимизации в базисе MP2/6-31* [65]: R(C–C) = 1,477 Å, R(C–H) = 1,073 Å. Авторами работы [9] экспериментально были определены длины С–С связей в молекуле тетра-третбутилтетраэдрана: R(C–C) = 1,485 Å. Эти данные

согласуются, если полагать, что трет-бутильные заместители немного растягивают молекулу.

В литературе имеется несколько наборов частот нормальных колебаний, рассчитанных различными методами: неэмпирическими в базисах STO-3G, 4-31 [66]; 6-31G*, MP2/6-31* [65] и эмпирическим с силовым полем PSG (Potentiel Simple Geometrique) [67]. Для статистических расчетов (табл. 3) нами выбран набор частот 6-31* [65], масштабированных умножением на 0,8929: 3179, 3174 (3), 1411, 1142 (3), 903 (3), 834 (2), 779 (3), 622 (2) $см^{-1}$.

4.2. ТРИПРИЗМАН C_6H_6

Группа симметрии молекулы трипризмана определена экспериментальными исследованиями самого призмана [45] и его производных [68, 69], четырехчленные циклы в молекуле являются плоскими и молекула соответствует точечной группе симметрии D_{3h} (число симметрии $\sigma = 6$). Метод ММ2 не способен предсказать геометрию D_{3h}, в оптимизированной структуре одно основание повернуто относительно другого.

Данных о геометрических характеристиках молекулы трипризмана в литературе нет, но авторами работы [69] методом газовой электронографии изучена структура молекул гексаметилпризмана: R(C–C) = 1,540 Å (в основании призмы), R(C–C) = 1,551 Å (между основаниями). Возможно растяжение углерод-углеродных связей в сравнении с незамещенным призманом из-за наличия в молекуле метильных заместителей. При расчете моментов инерции использовались геометрические параметры [69] и R(C–H) = 1,093 Å (B3LYP [70]). Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 3{,}03 \cdot 10^{-135}$ $кг^3 \cdot м^6$.

Полностью колебательный спектр этого вещества не исследован. В [45] приведены частоты ИК спектра трипризмана (раствор в CS_2) в интервале 3066–670 $см^{-1}$. Известны расчеты в базисе 4–21 с масштабированием по кубану [71] и методом функционала плотности (DFT) в варианте B3LYP [70]. Корректные расчеты методом B3LYP позволяют получить достаточно точные значение колебательных частот.

Для вычисления термодинамических свойств газа (см. табл. 4) мы использовали набор [70], в котором некоторые частоты заменены доступными экспериментальными значениями [45] (выделены жирным шрифтом): 3128, 3103(2), **3069**, **3066** (2), 1309, 1261, **1223** (2), 1149 (2), 1085, 987 (2), 974, 959, 950, 945 (2), 921, 817 (2), 789 (2), 747 (2), 678 (2), 628 $см^{-1}$.

4.3. КУБАН C_8H_8

Электронографические данные [72–74] для кубана соответствуют группе симметрии O_h (число симметрии $\sigma = 24$), длины связей R(C–C) = 1,573 Å, R(C–H) = 1,114 Å [90]. По рентгеноструктурным данным, кубическая симметрия молекулы в кристалле немного искажается [75]. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 16{,}0 \cdot 10^{-135}$ $кг^3 \cdot м^6$ рассчитано по данным работы [73]. Колебательный спектр кубана исследован экспериментально и полностью интерпретирован [76, 77], имеется также много расчетных работ. Для проведения статистических расчетов

Таблица 6

Термодинамические свойства полиэдранов в состоянии идеального газа

T, K	S^o_m, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	C^o_p, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	$\frac{H^o_T - H^o_0}{T}$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	Φ^o_m, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	$\Delta_f H^o_m$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_f G^o_m$, кДж·моль$^{-1}$
Тетраэдран						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	540,41	540,41
298,15	241,10	64,85	41,35	199,74	531,60	544,49
500,00	284,10	101,52	58,88	225,22	527,48	554,50
1000,00	369,02	141,26	91,83	277,19	522,56	583,81
Трипризман						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	565,23	565,23
298,15	267,47	82,03	45,22	222,25	547,00	594,41
500,00	326,14	145,66	73,90	252,25	538,63	629,15
1000,00	452,96	215,72	130,42	322,54	531,13	723,57
Кубан						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	637,48	637,48
298,15	272,04	100,19	49,65	222,39	610,00	698,44
500,00	346,75	190,32	89,53	257,23	597,51	762,26
1000,00	515,92	291,08	169,67	346,25	587,78	932,40
Пентапризман						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	515,08	515,08
298,15	299,27	126,89	58,57	240,70	479,70	602,40
500,00	393,46	239,30	110,44	283,02	464,39	690,32
1000,00	606,26	366,54	212,35	393,90	453,24	922,65
Гексапризман						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	699,29	699,29
298,15	316,63	147,16	66,152	50,48	655,59	815,50
500,00	426,45	281,19	127,55	298,91	635,97	929,93
1000,00	679,93	440,64	251,18	428,75	621,43	1232,30
Усеченный тетраэдран						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	441,11	441,11
298,15	323,78	154,38	70,51	253,28	398,71	556,49
500,00	436,09	283,31	131,99	304,10	380,01	669,15
1000,00	689,12	438,12	252,95	436,17	365,02	966,70
Гептапризман						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	948,80	948,80
298,15	342,11	174,86	78,70	263,41	898,28	1092,98
500,00	471,14	328,85	150,38	320,76	875,72	1231,87
1000,00	767,60	515,81	294,40	473,21	859,33	1597,66
Октапризман						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1246,29	1246,29
298,15	375,77	202,96	91,96	283,81	1189,15	1416,20
500,00	524,27	376,98	173,84	350,43	1163,75	1577,87
1000,00	863,92	591,08	338,06	525,86	1145,63	2002,79

Окончание табл. 6

T, K	S°_m, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	C°_p, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	$\frac{H^\circ_T - H^\circ_0}{T}$, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	Φ°_m, Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$	$\Delta_f H^\circ_m$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_f G^\circ_m$, кДж·моль$^{-1}$
Додекаэдран						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	153,20	153,20
298,15	361,78	238,97	95,92	265,86	76,10	392,09
500,00	541,81	464,31	201,72	340,09	42,24	616,64
1000,00	964,15	738,30	413,36	550,79	18,16	1205,35
Усеченный октаэдран						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	782,25	782,25
298,15	404,77	281,51	114,13	290,63	689,44	1077,39
500,00	615,82	545,28	237,47	378,35	646,80	1353,27
1000,00	1116,72	882,23	489,73	626,99	613,91	2078,80
Усеченный кубан						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1598,24	1598,24
298,15	484,50	318,37	147,98	336,52	1515,52	1879,69
500,00	709,45	561,43	268,14	441,31	1478,12	2137,77
1000,00	1214,49	881,66	507,58	706,91	1447,74	2814,86
Усеченный икосаэдран						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1997,90	1997,90
298,15	693,70	696,99	286,65	407,05	1766,28	2831,03
500,00	1205,11	1318,08	581,13	623,97	1653,01	3586,40
1000,00	2433,59	2188,65	1201,80	1231,79	1554,53	5574,95

(см. табл. 5) мы использовали данные [76]: 3017, 2998 (3), 2994, 2992 (3), 1230 (3), 1182 (3), 1150 (2), 1131 (3), 1085 (2), 1036 (3), 1003, 913 (2), 855 (3), 841, 829 (3), 826 (3), 665 (3), 618 (2) см$^{-1}$.

По теплоемкости, измеренной экспериментально в [78], мы определили значение энтропии кристаллического кубана при T = 250 K: $S^\circ_m = 97{,}7 \pm 1{,}0$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Будучи комбинированной с данными [10] (P = 0,23 Па, $\Delta_{sub}H^\circ_m = 80{,}2$ кДж·моль$^{-1}$), она приводит к стандартной энтропии газа при 250 K $S^\circ_m(250) = 310{,}7$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, что весьма далеко от величины, рассчитанной методом статистической термодинамики: $S^\circ_m(250) = 256{,}6$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-11}$. Молекулярные параметры для кубана исследованы весьма тщательно, и ошибка рассчитанного значения не должна превышать 2–3 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$. Если предположить, что давление пара при T = 250 K измерено верно, а неверно определена температурная зависимость, то согласование было бы достигнуто при $\Delta_{sub}H^\circ_m = 67$ кДж·моль$^{-1}$. Этот факт подкрепляет наше сомнение в правильности величины энтальпии сублимации кубана, полученной в [10].

4.4. ПЕНТАПРИЗМАН $C_{10}H_{10}$

По результатам расчетов, молекула пентапризмана имеет строение с плоскими четырехчленными и пятичленными циклами (симметрия D_{5h}, число симметрии

$\sigma = 10$). Данные рентгеноструктурного анализа для пентапризманкарбоновой кислоты [79] подтверждают D_{5h} симметрию каркаса, который практически не искажен из-за наличия карбоксильной группы. Расстояния C–C в пентагональных основаниях призмы (среднее 1,548 Å) короче расстояний, связывающих основания призмы (среднее 1,565 Å). Произведение главных моментов инерции пентапризмана $I_{ABC} = 5{,}78 \cdot 10^{-134}$ кг^3·м^6 рассчитано с использованием данных работы [79] и длины C–H связи 1,10 Е. Данные о полном колебательном спектре этого вещества в литературе отсутствуют, набор частот нормальных колебаний был рассчитан нами в базисе 6-31* с масштабированием, некоторые частоты были заменены на доступные экспериментальные [53]: 2941, **2973** (3), 2915, 2915, 2913, 2913, 2904, 2904, **1273** (2), 1283, 1283, **1231**, 1243, 1243, 1218, 1203, 1187, 1187, 1179, 1179, 1163, 1163, 1148, 1148, 1102, **1069** (2), 954, 954, 931, 931, 912, 886, 886, **875** (4), 840, 840, 819, 808, 808, **768**, 628, 620, 620, 602, 602, 548, 548 см$^{-1}$.

4.5. ГЕКСАПРИЗМАН $C_{12}H_{12}$

Согласно расчетам методами молекулярной и квантовой механики, молекула гексапризмана принадлежит к точечной группе симметрии D_{6h}, число симметрии 12, все циклы в молекуле плоские. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 19{,}95 \cdot 10^{-134}$ кг^3·м^6 (MP2/6-31*). Поскольку в литературе нет упоминаний о колебательном спектре этого вещества, мы рассчитали волновые числа в базисе 6-31* с последующим масштабированием: 2927, 2913 (2), 2908, 2901 (2), 2897 (2), 2890, 2888 (2), 2881, 1312 (2), 1309 (2), 1307 (2), 1279 (2), 1261, 1243, 1242, 1217, 1201 (2), 1188, 1187 (2), 1162, 1157 (2), 1105 (2), 1100, 1080, 1067, 1031, 1027, 997 (2), 979 (2), 912, 885, 865 (2), 832 (2), 803 (2), 796 (2), 790 (2), 707, 646, 639, 638, 630, 579 (2), 429 (2), 376 (2) см$^{-1}$.

4.6. УСЕЧЕННЫЙ ТЕТРАЭДРАН $C_{12}H_{12}$

Молекула усеченного тетраэдрана относится к группе симметрии T_d, число симметрии $\sigma = 12$. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 22{,}2 \cdot 10^{-134}$ кг^3·м^6 (MP2/6-31*). В литературе имеются два набора колебательных частот усеченного тетраэдрана, рассчитанных эмпирическим методом PSG [67] и неэмпирическим в базисе 6-31* с масштабированием по кубану [43]. Для статистических расчетов мы использовали данные [43]: 3031, 3022 (3), 3008 (2), 3001 (3), 2996 (3), 1434 (3), 1383 (2), 1363 (3), 1351, 1312 (3), 1199, 1160 (3), 1107 (3), 1105, 1086 (2), 1065 (2), 1011 (2), 1065, 989 (3), 933 (3), 877 (3), 765 (3), 731, 710 (3), 681, 657 (2), 500 (3), 433 (2), 375 (3) см$^{-1}$.

4.7. ГЕПТАПРИЗМАН $C_{14}H_{14}$

По результатам различных расчетов [42, 58], строение молекулы гептапризмана соответствует симметрии D_{7h} (число симметрии $\sigma = 14$), все циклы в молекуле плоские. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 59{,}95 \cdot 10^{-134}$ кг^3·м^6 (MP2/6-31*). Колебательные частоты были получены в базисе 6-31* с масштабированием:

2916, 2904 (2), 2896, 2889 (2), 2886 (2), 2875 (2), 2874 (2), 2865 (2), 1342 (2), 1324 (2), 1322 (2), 1319 (2), 1288, 1272, 1269 (2), 1249, 1216 (2), 1204 (2), 1196 (2), 1192 (2), 1186 (2), 1142 (2), 1126 (2), 1103 (2), 1100, 1091 (2), 982 (2), 976 (2), 928 (2), 915, 878 (2), 838 (2), 805 (2), 802 (2), 743 (2), 720 (2), 633, 615, 592 (2), 573 (2), 570, 537 (2), 298 (2), 252 (2) $см^{-1}$.

4.8. ОКТАПРИЗМАН $C_{16}H_{16}$

Особенностью октапризмана по сравнению с низшими призманами является то, что некоторые эмпирические методы, такие как ММ2 [42, 58], предсказывают ему неплоское строение восьмиугольных оснований призмы (симметрия D_{4d}, число симметрии σ = 8). Мы предпочли результаты неэмпирических расчетов, предсказывающих плоские циклы и симметрию D_{8h}, число симметрии s = 16. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 16{,}34 \cdot 10^{-133}$ $кг^3 \cdot м^6$ (MP2/6-31*). Частоты колебаний нами были рассчитаны в базисе 6-31*: 2913, 2902 (2), 2892, 2885 (2), 2884 (2), 2872 (2), 2869 (2), 2862, 2858 (2), 2853, 1357 (2), 1341 (2), 1334 (2), 1332 (2), 1312 (2), 1307, 1291, 1266 (2), 1253, 1232, 1227 (2), 1207 (2), 1205, 1200 (3), 1195, 1175, 1172 (2), 1138 (2), 1130 (3), 1107 (2), 1104, 1089 (2), 993, 952 (2), 944 (2), 921, 891 (2), 882, 841 (2), 825 (2), 800 (2), 775 (2), 682 (2), 667 (2), 638, 599, 590, 541, 511 (2), 507, 500 (2), 478 (2), 220 (2), 171 (2) $см^{-1}$.

4.9. ДОДЕКАЭДРАН $C_{20}H_{20}$

Согласно различным расчетам, додекаэдран представляет собой правильный многогранник симметрии I_h, число симметрии σ = 60. Молекулярная структура додекаэдрана и некоторых его производных исследовалась рентгеноструктурным методом [80–82]. По данным [80], I_h симметрия додекаэдрана в кристалле искажается, длины углерод-углеродных связей равны 1,541 и 1,535 Å; длина связи C–C в 1,16-диметилдодекаэдране составляет 1,546 Å, R(C–H) = 1,098 Å. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 32{,}8\ 10^{-133}$ $кг^3 \cdot м^6$ рассчитано с использованием длин связей R(C–C) = 1,541 Å [80], R(C–H) = 1,098 Å [81]. Экспериментальный колебательный спектр додекаэдрана в области 2954–480 $см^{-1}$ приведен авторами [83]. В работе [84] частоты нормальных колебаний рассчитаны методом молекулярной механики, а в [67] приведены результаты расчета эмпирическим методом PSG. Мы использовали экспериментальный набор [83] (значения волновых чисел выделены), дополненный рассчитанными значениями из [84]: **2954, 2945 (3)**, **2938 (5)**, 2893 (4), 2892 (7), **1324 (5)**, **1298 (3)**, 1275 (3), 1249 (9), 1242 (3), 1239 (3), 1200 (4), **1164 (5)**, 1147 (5), 1107 (3), **1092 (5)**, 1089 (5), 1052 (4), 913 (4), 840, 770 (3), 733 (4), **728 (3)**, **676 (5)**, 512 (4), 500 (3), **480 (5)**, 414 (5) $см^{-1}$.

4.10. УСЕЧЕННЫЙ ОКТАЭДРАН $C_{24}H_{24}$

Молекула усеченного тетраэдрана относится к точечной группе симметрии O_h, число симметрии 24. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 11.26 \cdot 10^{-132}$ $кг^3 \cdot м^6$ (6-31*). Рассчитанный методом силового поля PSG колебательный спектр молеку-

лы приведен в работе [67], но метод PSG дает очень плохие результаты для кубана, и поэтому мы считаем более достоверными частоты, полученные нами в базисе 6-31*: 2919, 2905 (3), 2893 (2), 2887 (3), 2879 (3), 2866 (3), 2858 (3), 2855 (2), 2845 (3), 2839, 1395 (2), 1380 (5), 1375 (3), 1343 (3), 1341, 1338 (3), 1334 (3), 1324 (3), 1281 (3), 1278, 1275 (3), 1265, 1263 (2), 1261 (3), 1238 (3), 1224 (3), 1206, 1181 (2), 1174 (3), 1166 (3), 1147 (2), 1136 (3), 1127, 1116 (3), 1018, 972 (3), 968 (2), 961 (3), 952, 938 (3), 925 (3), 862 (2), 841 (3), 761 (2), 710, 702 (3), 687 (3), 657, 623 (3), 556, 544 (3), 492 (3), 431 (3), 371 (3), 363 (2), 362 (2), 353 (3) $см^{-1}$.

4.11. УСЕЧЕННЫЙ КУБАН $C_{24}H_{24}$

Молекула усеченного кубана относится к точечной группе симметрии O_h, число симметрии 24. Произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 19{,}32 \cdot 10^{-132}$ $кг^3 \cdot м^6$ (6-31*). Рассчитанный методом силового поля PSG колебательный спектр молекулы приведен в работе [67]; по причине, указанной выше, мы считаем более достоверными частоты, полученные нами в базисе 6-31*: 2978, 2969 (3), 2959 (3), 2943 (5), 2937, 2921 (3), 2914 (3), 2908 (5), 1494, 1485, 1482 (3), 1469 (3), 1461 (3), 1460 (2), 1451, 1447 (3), 1444 (3), 1419 (3), 1409 (5), 1360 (3), 1209 (2), 1200 (3), 1180, 1178, 1170 (3), 1169 (3), 1164, 1110 (3), 1109 (3), 1108 (2), 1103 (3), 1103 (2), 1097 (3), 1064 (2), 1001 (3), 932 (2), 916 (3), 887 (3), 749 (3), 726 (2), 668, 647 (3), 638 (2), 630 (3), 607 (3), 541 (3), 538 (3), 532 (3), 493, 487 (3), 310, 277 (2), 236 (3), 228, 190 (3), 53 (2) $см^{-1}$.

4.12. УСЕЧЕННЫЙ ИКОСАЭДРАН $C_{60}H_{60}$

Усеченный икосаэдран относится к группе симметрии I_h, число симметрии 60. Геометрическое строение молекулы было определено методом ММ2, произведение главных моментов инерции $I_{ABC} = 2{,}30 \cdot 10^{-129}$ $кг^3 \cdot м^6$. Спектральные данные по этому веществу в литературе отсутствуют. Скелетные колебания были рассчитаны методом силового поля [85]. Для валентных и деформационных CH-колебаний приняты значения, типичные для насыщенных углеводородов 2900 и 1300 $см^{-1}$. Ниже приведены волновые числа ($см^{-1}$), использованные в статистическом расчете термодинамических свойств: 2900 (60), 1410 (5), 1409 (5), 1376 (4), 1373 (4), 1368, 1365 (3), 1355 (3), 1343 (5), 1322, 1322, 1322, 1303 (4), 1303, 1300 (120), 1296 (4), 1279 (5), 1203 (3), 1156 (3), 1126 (5), 1056 (3), 1055 (5), 1027, 1011 (4), 967 (5), 871 (3), 837 (3), 836 (4), 773 (3), 709 (4), 690 (5), 651 (5), 584 (3), 537 (4), 535 (4), 522 (3), 493 (3), 478 (4), 447 (5), 421 (3), 420, 413 (5), 380 (3), 360 (3), 358 (5), 323 (5), 313 (4), 303 (5), 279, 278 (3), 275 (3), 228 (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе систематизированы сведения об экспериментальных исследованиях и расчетах термодинамических свойств полиэдрических углеводородов состава C_nH_n. Обоснован выбор методов квантовохимических расчетов свойств

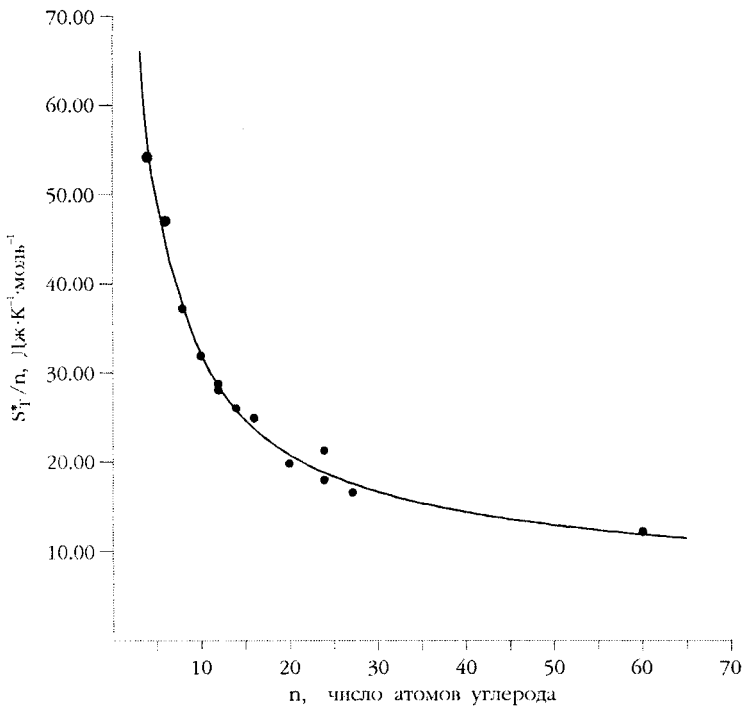


Рис. 2. Зависимость бессимметрийной энтропии от числа атомов углерода в молекуле (при T = 298,15 K)

этих веществ, рассчитаны структурные параметры молекул и частоты нормальных колебаний. Получена совокупность термодинамических данных (энтальпия образования, энтропия, теплоемкость, энтальпия теплового движения, энергия Гиббса) клеточных углеводородов, большинство из которых еще не доступно для экспериментальных измерений.

Стандартные энтальпии образования всех полиэдранов – большие положительные величины, т. е. углеводороды C_nH_n с термохимической точки зрения неустойчивы, что в значительной мере связано с существованием больших напряжений для клеточных углеводородов, включающих и циклическую, и каркасную составляющие. Вероятно, это и является существенным препятствием при попытках их синтеза.

Энтропия полиэдранов C_nH_n неаддитивна из-за дискретности чисел симметрии s для разных молекул. Бессимметрийная энтропия $S_T^* = S_T^\circ + R\ln\sigma$ изменяется достаточно монотонно (рис. 2). Бессимметрийная энтропия в расчете на один атом углерода (n) убывает с увеличением размера молекулы, что характерно и для гомологических рядов веществ с цепочной структурой молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бугаченко А. Л.* // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 2. С. 99–117.
2. *Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A. et al.* // J. Comput. Chem. 993. V. 14. P. 1347–1363.

3. *Osawa E., Yonemitsuo O.* Carbocyclic cage compounds. Chemistry and Applications. USA: VCH, 1992.
4. *Marchand A. P., Reddy Sivakumar D.* // J. Org. Chem. 1984. V. 49, № 21. P. 4078–4080.
5. *Eaton P. E., Ravi Shankar B. K., Price G. D. et al.* // J. Org. Chem. 1984. V. 49, № 1. P. 185–186.
6. *Bashir-Hashemi A., Iyer S., Alster J., Slagg N.* // Chem. and Ind. 1995. № 14. P. 551–555.
7. *Borman S.* // Chem. and Eng. News. 1994. V. 72, № 48. P. 34–38.
8. *Chauvin Y., Saussine L.* // Macromolecules. 1996. V. 29, № 4. P. 1163–1166.
9. *Irngartinger H., Goldman A., Jahn R. et al.* // Angew. Chem. 1984. V. 96. P. 967–968.
10. *Kybett B. D., Carroll S., Natalis P. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88, № 3. P. 626.
11. *Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Lagerwall D. R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116, № 26. P. 11775–11778.
12. *Newton M. D.* // Application of Electronic Structure Theory. N. Y., 1977 V. 4. Chap. 6. P. 223.
13. *Pedley J. B.*, Thermodynamical Data and Structures of Organic Compound. V. 1. TRC Data Series, 1994.
14. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Diky V. V. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. P. 707–720.
15. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Marchand A. P. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1994 V. 26. P. 129–142.
16. *Френкель М. Л., Калер Г. В., Симирский В. В. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63, № 8. С. 2277–2279.
17. *Колесов В. П.* Основы термохимии. М., 1996.
18. *Александров Ю. И., Олейник Б. Н., Усвяцева Е. Р.* // Труды метрологических институтов СССР. М.; Л, 1971. № 129(189). С. 155–177.
19. IUPAC commision on atomic wieght and isotopic abundances, Atomic weights of the elements, 1995 // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
20. CODATA Recommended Key Values for thermodynamics. 1974. Bull. 17.
21. *Севрук В. М., Симирский В. В., Кабо Г. Я.* и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 12. С. 3402–3404.
22. *Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60, № 1. С. 104–108.
23. *Красулин А. П., Козыро А. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1987. №. 3. С. 20–23.
24. *Лебедев Б. В., Литягов В. Я.* // Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89–105.
25. *Kabo A. G., Diky V. V.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79–84.
26. *Chang S-S., Westrum E. F.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 94. P. 1547.
27. *Clark T., Knox T. Mc. O., Mackle H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3835.
28. *Jochems R., Dekker H., Mosselman C.* // J. Chem. Themodyn. 1982. V. 14. P. 395–398.
29. *Balley R. T.* // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. P. 1447–1453.
30. *Marchand A. P., Allen R. W.* // J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 1596.
31. *Scharf H.-D., Weisberger G., Hover H.* // Tetrahedron Lett. 1967. P. 4227–4229.
32. *Hargittai I., Brunvoll J., Cyvin S. J., Marchand A. P.* // J. Mol. Struct. 1986. V. 140. P. 219–225.
33. *Moore G. E., Renquist M. L., Parks G. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1505–1507.
34. *Johnson W. H., Prosen E. J., Rossini F. D.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1946. V. 36. P. 463.
35. *Osborne N. S., Ginnings D. C.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1947. V. 39. P. 453.
36. *Dorofeeva O. V., Gurvich L. V., Iorish V. S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 437.
37. *Scott A. P., Radom L.* // J. Phys. Chem. 1996 V. 100, № 41. P. 16502–16513.
38. *Maier G.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. V. 27, № 3. P. 309–332.
39. *Rogers D. W., McLafferty F. J., Podosenin A. V.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 43. P. 17148–17151.

40. *Glukhovtsev M. N., Laiter S., Pross A.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99, № 18. P. 6828–6831.
41. *Cheung Y.-S., Wong C.-K., Li W.-K.* // J. Mol. Struct. (Theochem.) 1998. V. 454. P. 17–24.
42. *Disch R. L., Schilman J. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110, № 5. P. 2102–2105.
43. *Disch R. L., Schulman J. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 3377–3379.
44. *Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Lagerwall D. R. et al.* // J. Phys. Chem. 1995 V. 117, № 34. P. 8885.
45. *Katz T. J., Acton N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95, № 8. P. 2738–2739.
46. *Зефиров Н. С., Трач С. С., Чижов О. С.* // Итоги науки и техники. Сер. органич. химия. Т. 3. М., 1979.
47. *Li Z., Rogers D. W., McLafferty F. J. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103, № 3. P. 426–30.
48. *Eaton P. E., Cole T. W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86, № 15. P. 3157–3158.
49. *Barborak J. C., Watts L., Pettit R. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88, № 6. P. 1328–1329.
50. *Chin C. G., Cuts H. W., Masamune S.* // Chem. Commun. 1966. V. 23. P. 880–881.
51. *Wang H., Law C. K.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101, № 17. P. 3400–3403.
52. *Castano O., Notario R., Abboud J.-L. M. et al.* // J. Org. Chem. 1999, V. 64. P. 9015–9018.
53. *Eaton P. E., Or Y. S., Branca S. J., Ravi Shankar B. K.* // Tetrahedron. 1986. V. 42, № 6. P. 1621–1631.
54. *Mehta G., Padma S.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109, № 23. P. 7230–7232.
55. *Mehta G., Padma S.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109, № 7. P. 2212–2213.
56. *Dodziuk H., Nowinski K.* // Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. 1987. V. 35. P. 195–198.
57. *Schulman J. M., Disch R. L., Sabio M. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108, № 12, P. 3258–3260.
58. *Reddy V. P., Jemmis E. D.* // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27, № 32. P. 3771–3774.
59. *Miller M. A., Schulman J. M.* // J. Mol. Struct. Theochem. 1988. V. 163, № 4. P. 133–141.
60. *Paquette L. A., Ternansky R. J., Balogn D. W., Kentgen G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105, № 16. P. 5446–5450.
61. *Fessner W.-D., Murty B. A. R. S., Prinzbach H.* // Angew. Chem. 1987. V. 99, № 5. P. 482–484.
62. *Fessner W.-D., Murty B. A. R. C., Wurth. et al.* // Angew. Chem. 1987. V. 99, № 5. P. 484–486.
63. *Disch R. L., Schulman J. M.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 9. P. 3504–3506.
64. *Frenkel M. L., Kabo G. J., Marsh K. N. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. V. I and V. II. Thermodynamics Research Center: College Station TX, 1994.
65. *Hess B. A., Schaad L. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107, № 4. P. 865–866.
66. *Schulman J. M., Venazi T. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96, № 15. P. 4739–4746.
67. *Coulombeau C., Rassat A.* // J. Chim. Phys. 1988. V. 85, № 3. P. 369–37.
68. *Lemal D. M., Lokensgard J. P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88, № 24. P. 5934–5935.
69. *Karl R. R., Wang Y. C., Bauer S. H.* // J. Mol. Struct. 1975. V. 25, № 1. P. 17–34.
70. *Zhou X., Liu R.* // Spectrochim. Acta A. 1997. V. 53. P. 259–69.
71. *Dai Y., Dunn K., Boggs J. E.* // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1984. V. 109, № 1–2. P. 127–136.
72. *Almenningen A., Jonvik T., Martin H.-D., Urbanek T.* // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1985. V. 128, № 1–3. P. 239–247.
73. *Hedberg L., Hedberg K., Eaton P.E. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113, № 5. P. 1514–1517.
74. *Hirota E., Endo Y., Fujitake M.* // J. Mol. Struct. 1988. V. 190. P. 235–258.
75. *Fleischer E. B.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86, № 18. P. 3889–3890.
76. *Pine A. S., Maki A. G., Robiette A. G.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106, № 4. P. 891–897.

77. *Della E. W., McCoy E. F., Patney H. K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101, № 25. P. 7441–7457.

78. *White M. A., Wasyliscen R. E., Eaton P. E. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96, № 1. P. 421–425.

79. *Engel P., Eaton P. E., Ravi Shankar B. K.* // Z. fur kristall. 1982. V. 159, № 1–4. P. 239–246.

80. *Gallucci J. C., Doecke C. W., Paquette L. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108, № 6. P. 1343–1344.

81. *Paquette L. A., Balogh D. W., Usha R. et al.* // Science. 1981. V. 211, № 4482. P. 575–576.

82. *Christoph G. G., Engel P., Usha R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104, № 3. P. 784–791.

83. *Ternansky R. J., Balogh D. W., Paquette L. A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104, № 16. P. 4503–4504.

84. *Ermer O.* // Angew. Chem. Int. Eg. Engl. 1977. V. 16, № 6. P. 411–412.

85. *Грибов Л. А., Дементьев В. А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1981.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541 + 658.567 + 66.01

А. В. БЛОХИН, М. Б. ЧЕРЕПЕННИКОВ, Г. Я. КАБО

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ НЕКОТОРЫХ КЛЕТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ

ВВЕДЕНИЕ

Существуют кристаллические фазы веществ, в которых молекулы (или многоатомные ионы) вращаются при практически неизменном положении их центров тяжести. Такие кристаллы называют «пластическими» [1] или ориентационно-разупорядоченными, и они отличаются от обычных «жестких» кристаллов динамической ориентационной разупорядоченностью молекул, а от жидких кристаллов – существенно более высокими барьерами для перемещения центров тяжестей масс [2]. Эти структурные особенности «пластических» кристаллов проявляются в термодинамических, механических, диэлектрических, спектральных свойствах, а также изменении типа кристаллической решетки по сравнению с «жесткими» кристаллами вещества. Одним из наиболее распространенных и надежных методов обнаружения пластических кристаллов является калориметрическое измерение теплоемкости и энтальпий фазовых переходов веществ в конденсированном состоянии. При этом если вещество образует «пластические» кристаллы, то для его энтропий твердофазного перехода (или одного из нескольких) и плавления обычно выполняются следующие соотношения: $\Delta_{trs}S \geqslant 2R$ и $\Delta_{fus}S \leqslant R$ соответственно [1, 3]. К настоящему времени для нескольких сотен веществ установлено существование «пластических» фаз калориметрическими методами [2, 3]. Критериями существования в состоянии «пластического» кристалла также могут быть: соотношение энтропий твердофазного перехода и плавления $\Delta_{trs}S/\Delta_{fus}S \geqslant 1$ [4], значительное уменьшение плотности при переходе «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл и существование «пластической» фазы в одном из подвидов кубической решетки.

Считается, что вещества с «глобульными» молекулами склонны к образованию «пластических» фаз [1]. Однако нами было показано [4], что на основе простых структурных представлений пока еще нельзя предсказать ни образование веществом «пластического» кристалла, ни температурные границы его существования. Само понятие «глобульности» молекулы является, скорее, качественным, а ее количественными критериями, вероятно, могут быть число симметрии общего вращения молекул σ и ацентрический параметр χ, рассчитываемый по формуле [5]:

$$\chi = \frac{2B - A - C}{A - C}, \qquad (1)$$

где A, B, C — вращательные постоянные молекул, равные $[h^2/(8\pi^2 I_X)]$; I_X – главные моменты инерции молекул ($X = A, B, C$). Величина χ может изменяться в пределах от –1 до +1. Когда три главных момента инерции молекулы одинаковы, то $\chi = 0$ и молекула обладает максимальной «глобульностью». Молекулы типа асимметричного волчка, для которых $I_A > I_B > I_C$, разделяются на «сплющенные» ($\chi \geq 0$) и «вытянутые» ($\chi < 0$), а максимально асимметричным структурам соответствует χ, равный –1 или +1.

Переход кристаллов в пластическое состояние сопровождается дискретным изменением энтропии, теплоемкости, плотности вещества, структуры кристаллической решетки, снятием запретов на внутреннее вращение молекул и инверсию циклов и появлением ориентационного беспорядка молекул, обусловленного их заторможенным общим вращением в узлах кристаллической решетки. Термодинамические параметры переходов «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл могут быть определены как сумма нескольких составляющих [4]:

$$\Delta^{\text{пл.кр}}_{\text{ж.кр}} C_s = \Delta_v C_s + \Delta_{\text{вн.вращ}} C_s + \Delta_{\text{инв}} C_s + \Delta_{\text{ориент}} C_s, \quad (2)$$

$$\Delta^{\text{пл.кр}}_{\text{ж.кр}} S = \Delta_v S + \Delta_{\text{вн.вращ}} S + \Delta_{\text{инв}} S + \Delta_{\text{ориент}} S, \quad (3)$$

где $\Delta_v S$ – вклад, обусловленный увеличением объема (уменьшением плотности) вещества при указанном переходе, который можно рассчитать на основе p, V, T-данных следующим образом:

$$\Delta_v S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\beta_V (V)\right) dV = \overline{\beta_V} \cdot \Delta_{trs} V, \quad (4)$$

где $\Delta_{trs} V = V_2 - V_1$, V_2 и V_1 — мольные объемы «пластического» и «жесткого» кристаллов соответственно при температуре фазового перехода; $\overline{\beta_V}$ – средний коэффициент давления для «пластического» кристалла в интервале от V_1 и V_2; $\Delta_{\text{вн.вращ}} S$ и $\Delta_{\text{инв}} S$ – вклады внутреннего вращения в молекулах и инверсии циклов в энтропию «пластического» кристалла, определяемые числом волчков и циклов, для которых возможна инверсия, на основе их приведенных моментов инерции и потенциальных функций вращения $V(\varphi)$; $\Delta_{\text{ориент}} S$ – вклад в энтропию, обусловленный общим заторможенным вращением (переориентациями) молекул в «пластическом» кристалле, величина которого является функцией числа неэквивалентных ориентаций молекул $n_{\text{ориент}}$, соответствующих потенциальным минимумам энергии H_i (в качестве примера на рис. 1 представлена диаграмма энергетических состояний молекул в «пластическом» кристалле адамантана).

Аналогичным образом интерпретируются вклады в изменение теплоемкости вещества при рассматриваемом переходе (уравнение (2)). Величины $\Delta_v C_s$ могут быть оценены на основе следующего соотношения:

$$\left(\frac{\partial (C_s/T)}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P, \quad (5)$$

и, поскольку (V-T)-изобары органических кристаллов почти линейны, пренебрежимо малы. Следует отметить, что ориентационные вклады $\Delta_{\text{ориент}} C_s$ отличны от

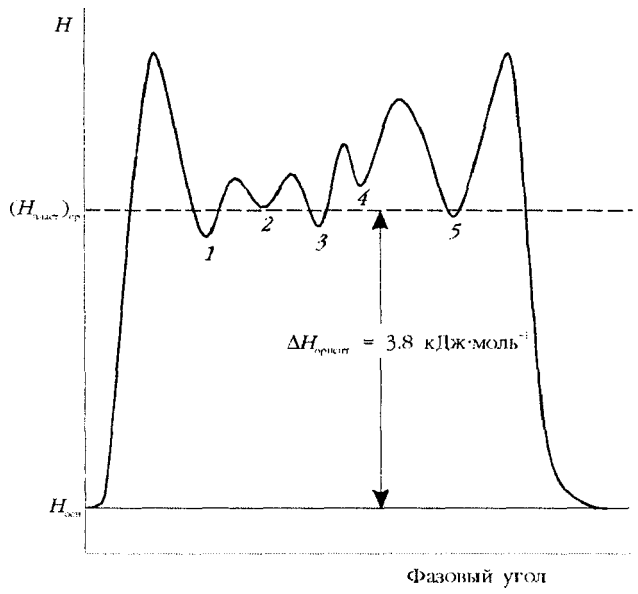


Рис. 1. Схема уровней ориентационной неупорядоченности молекул адамантана в состоянии «пластического» кристалла

нуля только в том случае, когда в «пластическом» кристалле имеются различные по энергии ориентационные состояния молекул ($\Delta_{\text{ориент}}C_s \neq 0$ только при $\Delta H_{ij} \neq 0$, где ΔH_{ij} – разность энергий между i- и j-ориентациями молекулы).

Таким образом, в общем случае изучение методами термодинамики параметров ориентационной неупорядоченности молекул в «пластических» кристаллах существенно осложняется из-за необходимости учета вкладов, обусловленных снятием запретов на внутреннее вращение и инверсию циклов в молекулах веществ.

В связи с этим нами выполнено исследование термодинамических свойств ряда клеточных углеводородов, каркасная структура молекул которых существенно ограничивает возможности инверсии циклов: пентациклоундекана, гептациклотетрадекана и адамантана, и обоснована методика оценки числа неэквивалентных ориентаций $n_{\text{ориент}}$ и средней разности в энергиях «основной» и «пластических» ориентаций молекул $\Delta_{\text{ориент}}H$ в их «пластических» кристаллах.

Известно также, что образование межмолекулярной водородной связи существенно усложняет термическое поведение веществ в конденсированном состоянии, что обусловливает несомненный интерес к исследованию фазовых переходов гидроксилпроизводных адамантана и влияния водородных связей на параметры ориентационной неупорядоченности молекул в их кристаллах.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых превращений клеточных углеводородов и некоторых адамантанолов в конденсированном состоянии, рассчитаны ориентационные вклады в теплоемкость и энтропию их «пластических» кристаллов, выполнен рентгеноструктурный анализ высоко- и низкотемпературных кристаллических фаз адамантанолов, определена энергия водородной связи в различных фазах адамантанолов по данным ИК-спектров. На

основе полученных данных вычислены параметры ориентационной неупорядоченности молекул ($n_{ориент}$ и $\Delta_{ориент}H$) в «пластических» кристаллах изученных веществ.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие образцы адамантана, 1-адамантанола, 2-метил-2-адамантанола, пентациклоундекана ($C_{11}H_{14}$) и гептациклотетрадекана ($C_{14}H_{16}$) были дополнительно очищены сублимацией при 333 K / 0,5 кПа, 323 K / 0,4 кПа, 308 K / 0,4 кПа, 353 K / 0,2 кПа и 353 K / 0,3 кПа соответственно. При этом адамантан и гептациклотетрадекан были предварительно очищены перекристаллизацией из ацетона и пропанона соответственно. Чистота образцов (табл. 1) определена методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора, условия хроматографического анализа приведены в табл. 1.

Теплоемкости и энтальпии фазовых переходов веществ в конденсированном состоянии в интервале 5–320 K измерены в вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-1, изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва) и описанном ранее [6–8]. Относительная погрешность измерения теплоемкости в интервале 40–320 K составляет ±0,4 %, постепенно увеличивается при понижении температуры от 40 K и становится равной ±2 % в интервале 5–10 K.

Измерение теплоемкости и энтальпий фазовых переходов веществ при температурах выше 290 K выполнено на усовершенствованной и автоматизированной установке ДСК типа теплового моста, подробно описанной ранее [9, 10]. Точность определения теплоемкости веществ указанным методом оценивается примерно в ±2 % [9]. Температуры фазовых переходов определялись как проекции на ось температур точки пересечения касательных к кривой теплоемкости низкотемпературной фазы и к восходящей ветви эффективной теплоемкости вещества в области фазового перехода. Энтальпии фазовых переходов определялись интегрированием эффективной теплоемкости вещества в области фазовых переходов за вычетом регулярных составляющих теплоемкости образца до и после превращения.

Таблица 1

Условия хроматографического анализа и чистота образцов

Вещество	Хроматограф	Неподвижная фаза	Давление азота на входе, кПа	Характеристики стальной колонки (диаметр d, длина l, температура t)	Чистота образцов, % (масс.)
Адамантан	Chrom-5	5 % ПЭГ на Инертоне AW-DMCS	76	d = 4 мм, l = 3 м, t = 333 K	99,98
1-адамантанол	Цвет-800	5 % DC-550 на Инертоне AW-DMCS	136	d = 3,8 мм, l = 3 м, t = 383 K	99,98
2-метил-2-адамантанол	Цвет-800	10 % ПФМС + 1,5 % ПЭГА на термообработанном тефлоне	136	d = 3,8 мм, l = 2 м, t = 383 K	99,94
Пентациклоундекан	Chrom-5	30 % ПФМС-4 на Хромасорбе W	120	d = 7 мм, l = 3 м, t от 363 K до 573 K со скоростью 0,03 K·с$^{-1}$	98,90
Гептациклотетрадекан	Chrom-5	30 % ПФМС-4 на Хромасорбе W	120	d = 3 мм, l = 3 м, t от 363 K до 573 K со скоростью 0,03 K·с$^{-1}$	99,80

Энтальпии сублимации определены в дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре типа Кальве МИД-200 в специальных калориметрических ячейках, описанных ранее [11]. Давление насыщенного пара измерено интегральным эффузионным методом Кнудсена. Конструкция установки и методика измерения подробно описаны ранее [12, 13].

Рентгеноструктурный анализ порошкообразных образцов 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола осуществлялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием Co в качестве источника рентгеновского излучения и самописцем в качестве регистрирующего устройства, при этом точность определения угла 2θ составляла не менее 0,01°. Для получения рентгенограмм высокотемпературных кристаллических фаз спиртов использовалась высокотемпературная приставка ГПВТ-1500 с кюветами из жаропрочной стали и точностью поддержания температуры ± 0,5 K.

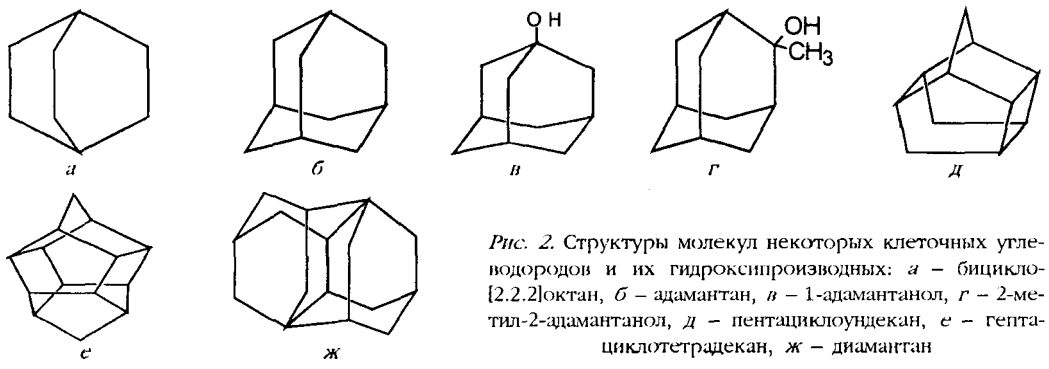
Регистрация ИК-спектров кристаллических 1-адамантанола, 2-метил-2-адамантанола и их растворов в CCl_4 в диапазоне 4000–3000 $см^{-1}$ проводилась на IR-75 спектрометре фирмы «Karl Zeiss». При исследовании кристаллов использовались таблетки, полученные спрессовыванием кристаллического образца с KBr (массовая доля вещества в таблетке составляла около 0,5 %). ИК-спектры растворов регистрировались в тонких пленках жидкости между пластинами KBr. Спектры высокотемпературных кристаллических фаз получены с использованием термостатируемой кюветы «Karl Zeiss», температура которой определялась встроенной железо-константановой термопарой, при этом точность поддержания температуры составляла ±2 K.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЕРЕХОДОВ И ПЛАВЛЕНИЯ

Термодинамические параметры твердофазных переходов и плавления приведены в табл. 2, из которой видно, что области существования (T_{trs} – T_{fus}) рассматриваемых веществ в состоянии «пластического» кристалла (фаза крI) довольно велики и составляют от 85 K (для гептациклотетрадекана) до 330 K (для адамантана).

Температурные зависимости теплоемкости в конденсированном состоянии исследованных нами веществ представлены на рис. 3.



а *б* *в* *г* *д* *е* *ж*

Рис. 2. Структуры молекул некоторых клеточных углеводородов и их гидроксипроизводных: *а* – бицикло-[2.2.2]октан, *б* – адамантан, *в* – 1-адамантанол, *г* – 2-метил-2-адамантанол, *д* – пентациклоундекан, *е* – гептациклотетрадекан, *ж* – диамантан

55. Зак. 2459

Таблица 2

Термодинамические параметры твердофазных переходов и плавления *некоторых клеточных углеводородов и их гидроксипроизводных*

Соединение	Переход	T, K	$\Delta_{trs}H^{o}_{m}$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_{trs}S^{o}_{m}$	$\Delta_{trs}C_{s}$	Литература
				Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}		
Бицикло[2.2.2]октан C_8H_{14}	крII→крI	164,3	4,59	27,9	10,4	[14]
	крI→ж	447,5	8,35	18,7	14,9	
Адамантан $C_{10}H_{16}$	крII→крI	208,6	3,38	16,2	8,9	[15]
	крI→ж	543,2	13,80	25,4	0	[16]
1-адамантанол $C_{10}H_{15}OH$	крII→крI	357,1	11,29	31,6	80,3	эта
	крI→ж	552,9	12,36	22,4	10,0	работа
2-метил-2-адамантанол $C_{10}H_{15}CH_3OH$	крII→крI	367,5	18,66	50,8	100,3	эта
	крI→ж	488,8	7,38	15,1	17,1	работа
Пентациклоундекан $C_{11}H_{14}$	крII→крI	164,4	4,86	29,6	36,8	[17]
	крI→ж	475,8	6,38	13,5	13,7	
Гептациклотетрадекан $C_{14}H_{16}$	крII→крI	355,0	14,67	41,4	49,1	[6]
	крI→ж	440,0	5,57	12,6	3,4	
Диаманта́н $C_{14}H_{20}$	крIII→крII	407,2	4,46	10,8	2,2	[18]
	крII→крI	440,4	8,96	20,2	12,5	
	крI→ж	517,9	8,64	16,8	3,9	

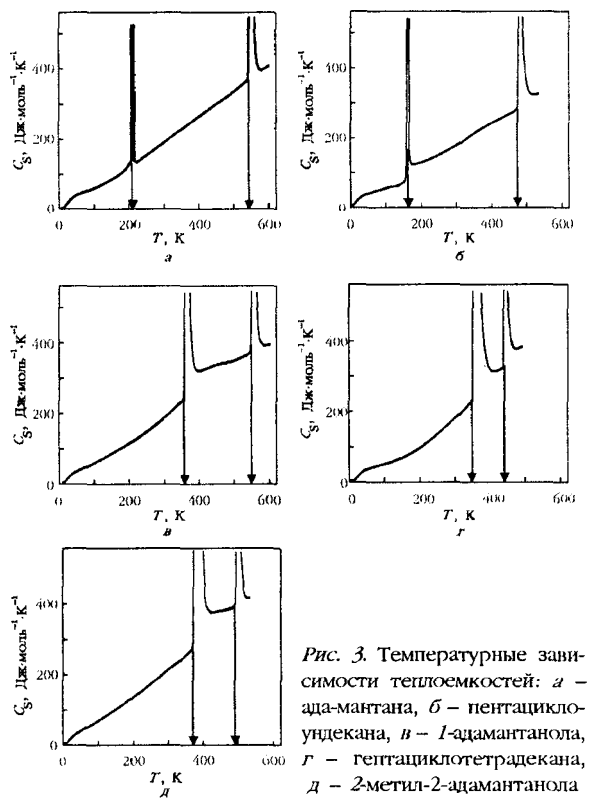


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкостей: *а* – ада-мантана, *б* – пентацикло-ундекана, *в* – *1*-адамантанола, *г* – гептациклотетрадекана, *д* – *2*-метил-2-адамантанола

2.2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ АДАМАНТАНА, 1-АДАМАНТАНОЛА И 2-МЕТИЛ-2-АДАМАНТАНОЛА

Структуры «жесткого» (крII) и «пластического» (крI) кристаллов адамантана изучены ранее [19–23], типы и параметры их кристаллических решеток приведены в табл. 3. Результаты выполненного нами рентгеноструктурного анализа низкотемпературных и высокотемпературных (крII и крI соответственно) кристаллических фаз 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола представлены на рис. 4 и в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что переходы крII → крI адамантана и его гидроксипроизводных сопровождаются сменой типа кристаллической решетки с тетрагональной или ромбической на кубическую гранецентрированную, а рентгеновские плотности кристаллов отличаются более чем на 10 %, что подверждает отнесение высокотемпературных кристаллических фаз этих веществ к «пластическим» кристаллам.

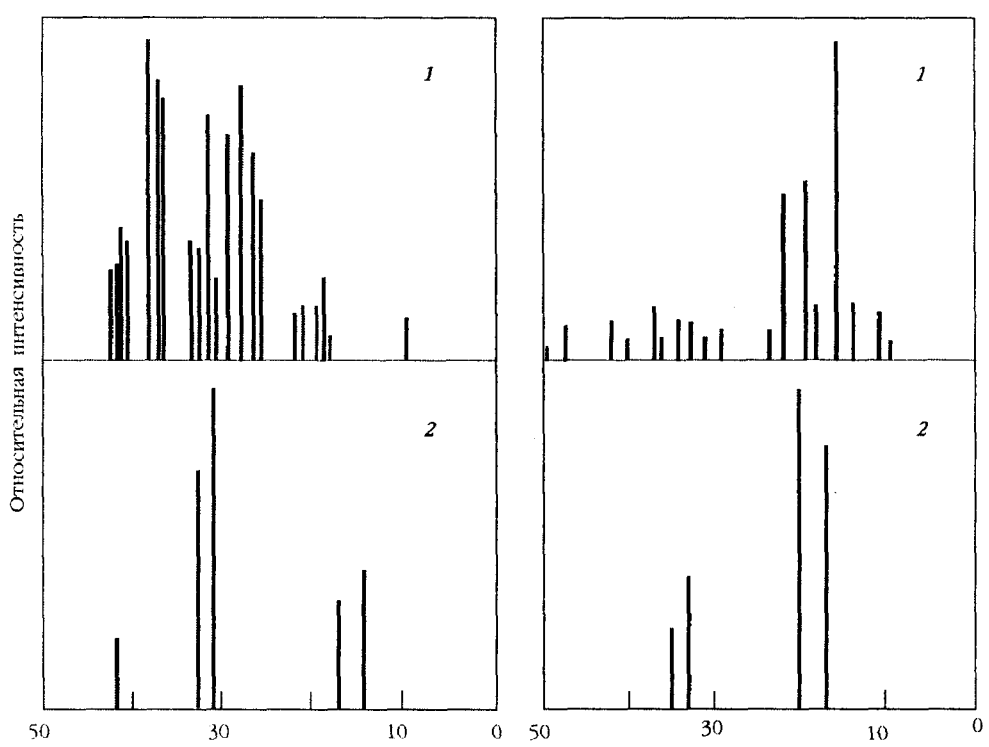


Рис. 4. Результаты рентгеноструктурного анализа низкотемпературных (1 – крII) и высокотемпературных (2 – крI) кристаллических фаз адамантанолов: *а* – 1-адамантанола, *б* — 2-метил-2-адамантанола

Таблица 3

Типы и параметры кристаллических решеток крII и крI адамантана, 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола

Соединение	Фаза	T, K	Тип решетки	Параметры решетки	Плотность D_x, г·см$^{-3}$	Литература
Адамантан	крII	200	$P\bar{4}2_1c$	a = 6,60 Å, c = 8,81 Å, z = 2, V_0 = 393,1 Å^3.	1,15	[19 – 23]
	крI	295	$Fm\bar{3}m$	a = 9,455 Å, z = 4, V_0 = 845,2 Å^3.	1,07	
1-адамантанол	крII	294	$P\bar{4}_2$	a = 11,25 Å, c = 6,90 Å, z = 4, V_0 = 873,30 Å^3.	1,16	эта работа
	крI	423	$F\bar{4}3c$	a = 9,91 Å, z = 4, V_0 = 973,24 Å^3.	1,04	
2-метил-2-адамантанол	крII	296	$Pcc2$	a = 9,47 Å, b = 10,70 Å, c = 9,25 Å z = 4, V_0 = 937,29 Å^3.	1,18	эта работа
	крI	423	$F\bar{4}3c$	a = 10,28 Å, z = 4, V_0 = 1086,37 Å^3.	1,02	

2.3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ПЛАСТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ КЛЕТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Для клеточных углеводородов, представленных в табл. 2, соблюдается примерное постоянство сумм энтропий всех твердофазных переходов и плавления: $\Sigma(\Delta_{trs}S_i) = (47 \pm 7)$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, которое отмечалось нами и ранее для производных циклогексана и циклопентана [4, 24]. Однако более точно значения $\Sigma(\Delta_{trs}S_i)$ клеточных углеводородов описываются следующим корреляционным уравнением:

$$\Sigma(\Delta_{trs}S_i) = -0{,}153\cdot\ln(I_{ABC}) - 0{,}035\cdot\ln(\sigma), \qquad (6)$$

где I_{ABC}(кг^3·м$^{-6}$) и σ – произведения главных моментов инерции и числа симметрии общего вращения молекул. Отклонение расчитанных значений $\Sigma(\Delta_{trs}S_i)$ от экспериментальных составляет в среднем около 10 % (табл. 4), что удовлетворительно для такого рода корреляций.

Энтропии твердофазных переходов «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл для клеточных углеводородов различаются в 1,5–2,5 раза (см. табл. 2). Более того, очень велики и различия в скачках теплоемкости при этом переходе (см. табл. 2), и установление какой-либо корреляции их со структурными параметрами молекул оказалось безуспешным. (В расчетах принято, что для диамантана «пластическим» кристаллом является крI, поэтому температура перехода «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл равна 440,4 К, а в качестве изменения энтропии и скачка теплоемкости при этом переходе использованы суммы энтропий и скачков теплоемкости при переходах крIII → крII и крII → крI (см. табл. 1).)

Для клеточных углеводородов, в молекулах которых отсутствует внутреннее вращение и инверсия циклов, уравнения (2) и (3) принимают следующий вид:

$$\Delta^{\text{пл. кр}}_{\text{ж. кр}}C_s = \Delta_{\text{ориент}}C_s, \qquad (7)$$

$$\Delta^{\text{пл. кр}}_{\text{ж. кр}}S = \Delta_v S + \Delta_{\text{ориент}}S. \qquad (8)$$

Ранее [4] было установлено, что для производных циклогексана отношение $(\Delta_v S / \Delta^{\text{пл. кр}}_{\text{ж. кр}}S)$ составляет в среднем 0,4. Это значение из-за отсутствия экспери-

Таблица 4

Суммы энтропий твердофазных переходов и плавления, ориентационные вклады в энтропии «пластических» кристаллов, произведения главных моментов инерции, числа симметрии и параметры ацентричности молекул для клеточных углеводородов

Соединение	T, K	$\Sigma(\Delta_{trs}S_i)$	$\Sigma(\Delta_{trs}S_i)^*$	$\Delta_{ориент}S$	$\Delta_{ориент}S^{**}$	$I_{ABC}\cdot10^{135}$, кг$^3\cdot$м^6	σ	χ
		Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}						
C_8H_{14}	164,3	46,6	46,8	16,2	19,1	43,774	6	–1,00
$C_{10}H_{16}$	208,6	41,6	46,6	9,4	8,9	124,647	12	0,00
$C_{11}H_{14}$	164,4	43,1	46,7	1,2	17,9	139,381	1	–0,31
$C_{14}H_{16}$	355,0	54,0	46,5	24,0	20,0	495,864	4	–1,00
$C_{14}H_{20}$ [3]	440,4	47,8	46,4	18,0	18,9	755,594	6	–1,00

* Вычислено по уравнению (6).
** Вычислено по уравнению (9).

ментальных данных, необходимых для расчета $\Delta_v S$ по уравнению (4), и было использовано для клеточных углеводородов в дальнейших вычислениях. Тогда

$$\Delta_{ориент}S = \Delta_{ж.кр}^{пл.кр}S - \Delta_v S = \Delta_{ж.кр}^{пл.кр}S - 0{,}4\Delta_{ж.кр}^{пл.кр}S = 0{,}6\Delta_{ж.кр}^{пл.кр}S. \quad (9)$$

Значения $\Delta_{ориент}S$ для клеточных углеводородов, полученные по уравнению (9), приведены в табл. 4 и могут быть удовлетворительно описаны следующим корреляционным соотношением:

$$\Delta_{ориент}S = -6{,}020\cdot10^{-3}\cdot R\cdot\ln(I_{ABC}) + 8{,}325\cdot\chi - 0{,}311\cdot R\cdot\ln(\sigma). \quad (10)$$

Следует отметить, что распространение корреляционных соотношений (6) и (10) на другие классы веществ может привести к большим ошибкам.

В наших предшествующих работах [4, 24] было показано, что для интерпретации численных значений $\Delta_{ориент}S$ и $\Delta_{ориент}C_s$ при переходах в состояние «пластического» кристалла плодотворна модель, согласно которой:

1. В «пластических» кристаллах происходит заторможенное вращение молекул от одной предпочтительной ориентации к другой с локальными минимумами энергии.

2. Различия частот колебаний – вибраций центров тяжести молекул – в «жестких» и «пластических» кристаллах несущественны для изменения их вклада в термодинамические свойства. Частоты нормальных колебаний молекул в «жестких» и «пластических» кристаллах различаются несущественно.

3. Энергетически наиболее устойчивой является основная ориентация молекул с энергией $H_{осн}$, соответствующая ориентации в «жестком» кристалле. Другие ориентации молекул – «пластические» ориентации энергетически менее устойчивы, чем основная. В «пластическом» кристалле становится возможным поворот молекул в кристаллической решетке относительно одной или нескольких осей на достаточно большой угол φ (в пределе до 2π) с промежуточным образованием ориентационно устойчивых положений с минимумами энергии порядка $H_{пласт}$.

Из-за отсутствия сведений о числе «пластических» ориентаций и их энергий при количественных расчетах по этой модели необходимо использовать следующие допущения:

1. Энергии «пластических» ориентаций $(H_{пласт})_i$ очень мало различаются между собой и энергетический уровень всех «пластических» ориентаций молекул характеризуется одним средним значением $(H_{пласт})_{ср}$.

2. Энтропии кристаллов всех «пластических» ориентаций одинаковы.

3. Доли «пластических» ориентаций могут быть оценены из следующих условий:

$$K_{\text{пласт}} = \frac{\left(n_{\text{ориент}} - 1\right) \cdot x_{\text{пласт}}}{x_{\text{осн}}}, \qquad (11)$$

$$\Delta_{\text{ориент}}G = -RT\ln K_{\text{пласт}} = \Delta_{\text{ориент}}H - T\Delta S = [(H_{\text{пласт}})_{\text{ср}} - H_{\text{осн}}] - RT\ln(n_{\text{ориент}} - 1), \qquad (12)$$

где $x_{\text{пласт}}$ – мольная доля молекул, находящихся в одной из «пластических» ориентаций; $x_{\text{осн}}$ – мольная доля молекул, находящихся в «основной» ориентации.

4. Вклады в термодинамические свойства «пластических» кристаллов, обусловленные ориентационной неупорядоченностью молекул, могут быть вычислены из соотношений, аналогичных полученным для расчета вкладов конформационных превращений [25]:

$$\Delta_{\text{ориент}}C_s = \frac{1}{RT^2} \cdot \left(n_{\text{ориент}} - 1\right) \cdot x_{\text{оси}} \cdot x_{\text{пласт}} \cdot \left(\Delta_{\text{ориент}}H\right)^2, \qquad (13)$$

$$\Delta_{\text{ориент}}S = -R \cdot \left[x_{\text{оси}} \cdot \ln x_{\text{оси}} + \left(n_{\text{ориент}} - 1\right) \cdot x_{\text{пласт}} \ln x_{\text{пласт}}\right], \qquad (14)$$

где $\Delta_{\text{ориент}}H = [(H_{\text{пласт}})_{\text{ср}} - H_{\text{осн}}]$ — средняя разность энергий между «пластическими» и «основной» ориентациями молекул.

Один из вариантов расчета значений $n_{\text{ориент}}$ и $\Delta_{\text{ориент}}H$ был описан в [4]. В данной работе эти параметры определены по изоэнтропийным $\Delta_{\text{ориент}}S(T_{trs})$ и изотеплоемкостным $\Delta_{\text{ориент}}C_s(T_{trs})$ кривым, построенным по соотношениям (13) и (14), в координатах $\Delta_{\text{ориент}}H - n_{\text{ориент}}$ (рис. 5). Значения $n_{\text{ориент}}$ и $\Delta_{\text{ориент}}H$, полученные таким образом для клеточных углеводородов, приведены в табл. 5, из которой видно, что величины этих параметров в ряду рассматриваемых веществ меняются нерегулярно.

Большие значения $n_{\text{ориент}}$ (например, 47 и 114 для $C_{11}H_{14}$ и $C_{14}H_{20}$ соответственно) обусловлены, вероятно, взаимной координацией поворотов (переориентаций) молекул в узлах кристаллической решетки, что приводит к образованию ими поворотных ансамблей. Так, если для каждой молекулы существует m положений, соответствующих потенциальным минимумам энергии при повороте молекулы, а

Таблица 5

Числа неэквивалентных ориентаций и средние разности энергий между «пластическими» и «основной» ориентациями молекул в «пластических» кристаллах некоторых клеточных углеводородов

Соединение	T_{trs}, K	$n_{\text{ориент}}$	$\Delta_{\text{ориент}}H$, кДж·моль$^{-1}$
Бицикло[2.2.2] октан (C_8H_{14})	164,3	12	3,1
Адамантан ($C_{10}H_{16}$)	208,6	5	3,8
Пентацикло-ундекан ($C_{11}H_{14}$)	164,4	47	6,0
Гептацикло-тетрадекан($C_{14}H_{16}$)	355,0	114	14,4
Диамантан ($C_{14}H_{20}$)	440,4	16	9,1

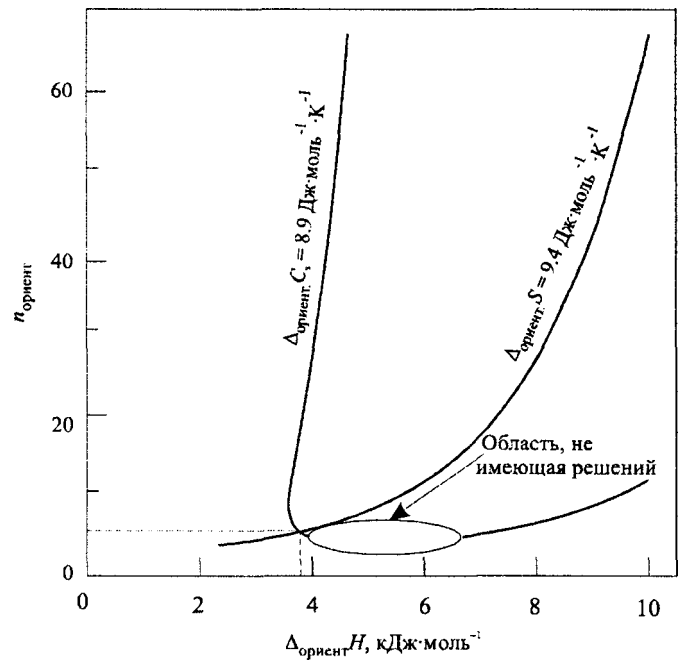


Рис. 5. Зависимость числа ориентаций адамантана $n_{ориент}$ от средней разницы в энергиях основной и «пластических» ориентаций $\Delta_{ориент}H$ для $\Delta_{ориент}S$ = 9,4 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ и $\Delta_{ориент}C$ = 8,9 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$ при T = 208,6 К

l – число молекул поворотного ансамбля, то общее число различных ориентаций всего ансамбля составит $n_{ориент} = m^{(l+1)}$.

2.4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В «ПЛАСТИЧЕСКИХ» КРИСТАЛЛАХ 1-АДАМАНТАНОЛА И 2-МЕТИЛ-2-АДАМАНТАНОЛА

Скачки теплоемкости при переходе «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл для 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола (80,3 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ и 100,3 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ соответственно) значительно превышают соответствующие величины для адамантана ($\Delta_{ж.кр}^{пл.кр}C_s$ = 8,9 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ [16], по данным работы [15]) и других клеточных углеводородов (см. табл. 2). Частично это может быть связано с реализацией существенно большего числа неэквивалентных ориентаций молекул адамантанолов вследствие значительно более низкой симметрии общего вращения их молекул (σ = 1) по сравнению с молекулами адамантана (σ = 12). Более того, если в пластическом кристалле возможно установление равновесия между мономерами (M) и димерами (D), образованными за счет водородной связи (равновесие D ⇆ 2M), то это приведет к появлению дополнительного вклада в теплоемкость, обусловленного изменением равновесной доли мономерных молекул с температурой и увеличением числа различимых по геометрии и энергии ориентаций, доступных димерам и мономерам.

Для выяснения наличия водородной связи в кристаллических фазах адамантанолов были исследованы ИК-спектры их «жестких» и «пластических» кристаллов, а также 0,1 М растворов веществ в CCl_4 в диапазоне 4000–3000 $см^{-1}$ (рис. 6). Как следует из сопоставления спектров «жестких» кристаллов и растворов адамантанолов, в крII существует только димерная форма молекул веществ. В растворе спирты частично димеризованы, что проявляется в виде двух хорошо разрешенных полос O–H валентных колебаний: узкой – для мономера и широкой – для димера (см. рис. 6).

В «пластических» кристаллах веществ (кривые 3, рис. 6, *а* и 6, *б*) отмечается следующее:

– происходит смещение полосы валентного колебания «связанной» OH-группы в область более высоких значений волновых чисел, что позволяет сделать вывод о существенном ослаблении энергии водородной связи при переходе из «жесткого» в «пластический» кристалл;

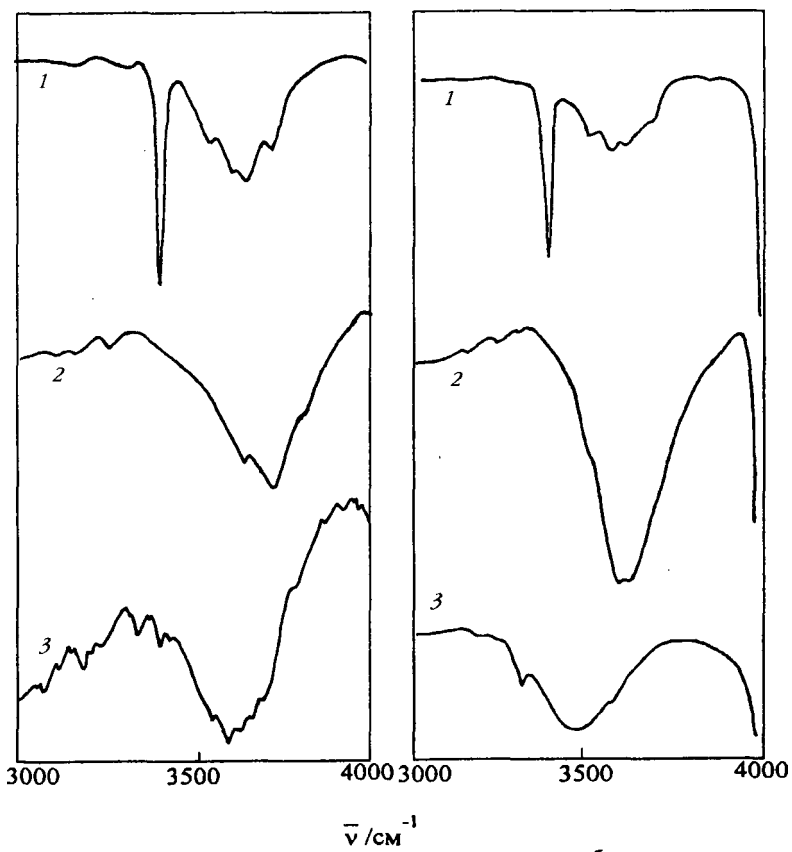


Рис. 6. ИК-спектры адамантанолов: *а* – *1*-адамантанол (кривая *1* – 0,1 М раствор в CCl_4 при T = 291 К; кривая *2* – крII – «жесткий» кристалл при T = 291 К; кривая *3* – крII – «пластический» кристалл при T = 373 К); *б* – 2-метил-2-адамантанол (кривая *1* – 0,1 М раствор в CCl_4 при T = 293 К; кривая *2* – крII – «жесткий» кристалл при T = 293 К; кривая *3* – крII – «пластический» кристалл при T = 423 К)

– появляется слабый сигнал узкой полосы, соответствующий валентному колебанию «свободной» гидроксильной группы, что свидетельствует о наличии в этих кристаллических фазах мономерных молекул.

Таким образом, можно предположить, что в «пластических» кристаллах 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола устанавливается динамическое равновесие между димерной и мономерной формами молекул. Следовательно, при интерпретации энергетических состояний молекул в этих кристаллах необходимо учитывать вклады в теплоемкость и энтропию ($\Delta_{дисс}C_s$ и $\Delta_{дисс}S$) за счет этого равновесия.

С учетом вышесказанного для адамантанолов параметры переходов «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл могут быть представлены в виде следующих сумм:

$$\Delta^{пл.кр}_{ж.кр}C_s = \Delta_{вн.вращ}C_s + \Delta_{дисс}C_s + \Delta_{ориент}C_s, \quad (15)$$

$$\Delta^{пл.кр}_{ж.кр}S = \Delta_v S + \Delta_{вн.вращ}S + \Delta_{дисс}S + \Delta_{ориент}S. \quad (16)$$

Вклады объемных изменений $\Delta_v S$. Принято, как и для клеточных углеводородов, что $\Delta_v S/\Delta^{пл.кр}_{ж.кр}S = 0{,}4$.

Конформационные вклады $\Delta_{вн.вращ}C_s$ и $\Delta_{вн.вращ}S$. При расчете этих вкладов учитывались только конформеры, образующиеся при вращении гидроксильного волчка в мономерных молекулах спиртов. Вклады конформационных превращений в димерах близки к нулю и не учитывались из-за достаточно больших (согласно нашей оценке) разностей энергий между конформерами в них.

Из расчетов, выполненных методами молекулярной механики (силовое поле ММ3), следует, что разности энергий между поворотными конформерами мономерных 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола близки к нулю. В этом случае вклады внутреннего вращения в теплоемкости «пластических» кристаллов веществ также равны нулю ($\Delta_{вн.вращ}C_s = 0$). Конформационные вклады в энтропии «пластических» кристаллов определены по следующему уравнению:

$$\Delta_{вн.вращ}S = [R\cdot\ln(3)]\cdot x_м, \quad (17)$$

где $x_м$ – мольная доля мономера в равновесии D ⇆ 2M, расчет которой описан ниже.

Вклады за счет равновесия между мономерными и димерными формами молекул $\Delta_{дисс}C_s$ и $\Delta_{дисс}S$. Вклад в теплоемкость пластического кристалла за счет изменения равновесной мольной доли мономеров с ростом температуры может быть вычислен по уравнению

$$\Delta_{дисс}C_s = \frac{\Delta_r H}{2}\cdot\left(\frac{\partial x_м}{\partial T}\right), \quad (18)$$

где $\Delta_r H$ – энтальпия реакции диссоциации димера на два мономера (равная энергии водородной связи в димере).

Поскольку в равновесии D ⇆ 2M на n моль образующегося мономера приходится (0,5 (1 – n)) моль димера, то равновесное значение мольной доли мономера равно

$$x_м = \frac{n}{0{,}5\cdot(1+n)}. \quad (19)$$

Тогда с учетом уравнений (18) и (19) можно получить следующее выражение:

$$\Delta_{\text{дисс}}C_{\text{s}} = \frac{\Delta_r H}{4} \cdot \frac{\Delta_r H}{RT^2} a \cdot \frac{\left[4 + a\right]^{-1} \cdot \left(\left[4 + a\right]^{-1} \cdot a\right)}{\left(a \cdot \left[4 + a\right]^{-1}\right)^{0.5}}, \quad (20)$$

где $a = \exp(-\Delta_r G/RT)$, $\Delta_r G$ – энергия Гиббса реакции диссоциации D ⇆ 2M.

Значения $\Delta_r H$ (кДж·моль$^{-1}$) для адамантанолов определены по данным ИК-спектроскопии на основании эмпирических правил Иогансена [26, 27]:

$$\Delta_r H = 4{,}184 \cdot (\Delta\nu/9{,}3)^{0.5}, \quad (21)$$

$$\Delta_r H = 4{,}184 \cdot 0{,}33 \cdot (\Delta\nu - 40)^{0.5}, \quad (22)$$

где $\Delta\nu$(см$^{-1}$) – разность волновых чисел «свободной» и «связанной» гидроксильных групп. Результаты расчета энтальпии водородной связи в «жестком» и «пластическом» кристаллах веществ приведены в табл. 6.

Таким образом, можно принять, что в пластических кристаллах 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола энтальпии водородной связи равны соответственно (18,5 ± 1,0) кДж·моль$^{-1}$ и (13,5 ± 1,3) кДж·моль$^{-1}$.

Вклады в энтропии «пластических» кристаллов, связанные с существованием равновесия D ⇆ 2M, могут быть вычислены по уравнению

$$\Delta_{\text{дисс}}S = \frac{\Delta_r S \cdot x_{\text{м}}}{2}, \quad (23)$$

где $\Delta_r S$ — энтропия реакции диссоциации D ⇆ 2M. Для оценки $\Delta_r S$ были определены энтальпия сублимации и давление насыщенного пара 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола при T = 298,15 K (табл. 7).

Расчеты показывают, что при 298,15 K в равновесной газовой фазе при давлении насыщенного пара доля димера ничтожно мала. Это означает, что при сублимации, кроме перехода молекул из кристаллического состояния в газовое,

Таблица 6

Энтальпии водородной связи в кристаллических фазах 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола

Соединение	Фаза	T, K	$\Delta\nu$, см$^{-1}$	$\Delta_r H$ *, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta_r H$ **, кДж·моль$^{-1}$	$\langle\Delta_r H\rangle$ ***, кДж·моль$^{-1}$
1-адамантанол	crII	291	325	24,7	23,3	24,0 ± 0,7
	crI	373	200	19,4	17,5	18,5 ± 0,9
2-метил-2-адамантанол	crII	293	217	20,2	18,4	19,3 ± 0,9
	crI	423	117	14,8	12,1	13,5 ± 1,3

* Рассчитано по уравнению (21).
** Рассчитано по уравнению (22).
*** Среднее значение.

Таблица 7

Энтальпии сублимации и давление насыщенного пара 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола при 298,15 K

Соединение	$\Delta^{\text{g}}_{\text{cr II}}H$, кДж·моль$^{-1}$	$P_{\text{нас}}$, Па
1-адамантанол	86,7 ± 0,4	0,256 ± 0,013
2-метил-2-адамантанол	91,4 ± 0,7	0,293 ± 0,015

Таблица 8

Стандартные молярные энтропии фазовых переходов при T = 298,15 K некоторых углеводородов и адамантанолов (все энтропийные величины в Дж·моль$^{-1}$·K^{-1})

Соединение	$\Delta_{sub}S$	$P_{пас}$, Па	$\Delta_{sub}S^o$	$\Delta^{пл.кр}_{ж.кр}S^o$	$\Delta^{г}_{ж.кр}S^o$	σ	$\Delta^{г}_{ж.кр}S^o_{эфф}$	Литература
Бицикло[2.2.2]октан	161,0	444,9	115,9	27,9	143,8	6	158,7	[28]
Адамантан	197,1	18,9	125,7	16,2	141,9	12	162,6	[16]
Нафталин	243,2	10,6	167,0	0	167,0	4	178,5	[29]
Гептациклоундекан	187,3	37,0	121,5	29,57	151,1	1	151,1	[17]
Гептациклотетрадекан	267,6	0,85	170,4	0	170,4	4	181,9	[6]
1-адамантанол	290,8	0,256	183,6	0	183,6	1	183,6	эта работа
2-метил-2-адамантанол	306,6	0,293	200,5	0	200,5	1	200,5	

происходит практически полная диссоциация димеров. Из данных, представленных в табл. 7, определены стандартные энтропии сублимации «жестких» кристаллов адамантанолов (табл. 8). Аналогичные величины вычислены для углеводородов, в кристаллах которых нет водородных связей и, следовательно, при их сублимации происходит только переход молекул из кристаллического состояния в газовое. При этом если соединение при 298,15 K находится в состоянии «пластического кристалла», то стандартная энтропия сублимации «жесткого» кристалла ($\Delta^{г}_{ж.кр}S^o$) рассчитывалась как сумма стандартных энтропии сублимации «пластического» кристалла ($\Delta^{г}_{пл.кр}S^o$) и энтропии перехода «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл ($\Delta^{пл.кр}_{ж.кр}S^o$). Результаты расчетов представлены в табл. 8, при этом эффективные стандартные энтропии сублимации с учетом чисел симметрии общего вращения молекул в газовой фазе σ были получены по формуле

$$\Delta^{г}_{ж.кр}S^o_{эфф} = \Delta^{г}_{ж.кр}S^o + R\cdot\ln(\sigma). \quad (24)$$

Из данных табл. 8 следует, что для углеводородов, в кристаллах которых нет водородных связей, величина $\Delta^{г}_{ж.кр}S^o_{эфф}$ примерно постоянна и составляет в среднем $\langle\Delta^{г}_{ж.кр}S^o_{эфф}\rangle$ = (166 ± 16) Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}. Разности между $\Delta^{г}_{ж.кр}S^o_{эфф}$ для адамантанолов и $\langle\Delta^{г}_{ж.кр}S^o_{эфф}\rangle$, равные 17 Дж·моль$^{-1}$·K^{-1} для 1-адамантанола и 34 Дж·моль$^{-1}$·K^{-1} для 2-метил-2-адамантанола, были использованы в качестве оценочных величин $\Delta_r S$ для этих веществ.

Ориентационные вклады $\Delta_{ориент}C_s$ и $\Delta_{ориент}S$. Вклады различных составляющих в изменения энтропии и скачки теплоемкости при переходах адамантанолов «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл при соответствующих температурах фазовых переходов приведены в табл. 9. Вклады ориентационной неупорядоченности молекул в энтропии и теплоемкости «пластических» кристаллов (см. табл. 9) рассчитаны на основании соотношений (15) и (16), принимающих с учетом вышеуказанных допущений следующий вид:

$$\Delta_{ориент}C_s = \Delta^{пл.кр}_{ж.кр}C_s - \Delta_{дисс}C_s, \quad (25)$$

$$\Delta_{ориент}S = 0{,}6\,\Delta^{пл.кр}_{ж.кр}S - R\cdot\ln(3)\cdot x_м - (\Delta_r S\cdot x_м)/2. \quad (26)$$

Значения параметров ориентационной неупорядоченности молекул в «пластических» кристаллах адамантанолов – $n_{ориент}$ и $\Delta_{ориент}H$ (см. табл. 9) – получены как единственный результат совместного решения системы уравнений (13) и (14) для заданных величин $\Delta_{ориент}C_s$ и $\Delta_{ориент}S$ (см. табл. 9). И числа неэквивалентных ориен-

Таблица 9

Вклады различных составляющих в изменения теплоемкости и энтропии при переходах адамантанолов в состояние «пластического» кристалла и параметры ориентационной неупорядоченности молекул в этих кристаллах

Параметры / Вещество	1-адамантанол	2-метил-2-адамантанол
T_{tr3}, K	357,1	367,5
$\Delta_{ж.кр}^{пл.кр}C_s$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	80,3	100,3
$\Delta_{вн.вращ}C_s$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	0	0
$\Delta_{дисс}C_s$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	4,9	13,4
$\Delta_{ориент}C_s$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	75,4	86,9
$\Delta_{ж.кр}^{пл.кр}S$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	31,6	50,8
$\Delta_v S$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	12,6	20,3
$\Delta_{вн.вращ}S$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	0,6	3,6
$\Delta_{дисс}S$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	0,5	6,6
$\Delta_{ориент}S$, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	17,9	20,3
$n_{ориент}$	326	505
$\Delta_{ориент}H$, кДж·моль$^{-1}$	20,1	21,7

таций, и средние разности энергий между «пластическими» и «основной» ориентациями молекул для 1-адамантанола и 2-метил-2-адамантанола значительно выше соответствующих величин для адамантана и других клеточных углеводородов (см. табл. 5). Вероятно, это связано с тем, что молекулы этих спиртов имеют существенно более низкую симметрию общего вращения ($\sigma = 1$) и могут образовывать в «пластическом» кристалле различные ансамбли мономерных и димерных ориентаций. Физически оправданно и то, что величины $\Delta_{ориент}H$ для адамантанолов заметно превышают энтальпии водородной связи в их «пластических» кристаллах (см. табл. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены физические параметры ориентационной неупорядоченности молекул – числа неэквивалентных ориентаций и средние разности энергий между «пластическими» и «основной» ориентациями – в «пластических» кристаллах некоторых клеточных углеводородов и их гидроксипроизводных. Показано, что величины сумм энтропий всех твердофазных переходов и плавления и ориентационные энтропии «пластических» кристаллов клеточных углеводородов удовлетворительно описываются корреляциями, учитывающими числа симметрии и параметры ацентричности их молекул. При интерпретации скачков теплоемкости и изменений энтропии при переходах «жесткий» кристалл → «пластический» кристалл адамантанолов необходимо учитывать вклады равновесия D ⇆ 2M в «пластических» кристаллах. Существенно большие величины чисел неэквивалентных ориентаций и разностей в энергиях «пластических» и «основной» ориентаций для гидроксипроизводных адамантана обусловлены, вероятно, более низкой симметрией их молекул по сравнению с клеточными углеводородами и образованием в их «пластических» кристаллах различных ансамблей мономерных и димерных ориентаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Timmermanas* J. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. T. 18. C. 1–8.
2. *Парсонидж Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах: В 2 т. М., 1982. Т. 2.
3. *Астон Дж.* // Физика и химия твердого состояния органических соединений: Сб. М., 1967. С. 488.
4. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Frenkel M., Blokhin A. V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 326. P. 333.
5. Internal rotation in molecules / Ed. by Orville-Thomas W. J. London; New York; Sydney; Toronto, 1974. C. 145.
6. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Marchand A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1994. V. 26. P. 129.
7. *Косов В. И., Малышев В. М., Милнер Г. А. и др.* // Измерительная техника. 1985. Т. 11. С. 56.
8. *Pavese F., Malyshev V. M.* // Advances Cryog. Eng. 1994. V. 40. P. 119.
9. *Kabo A. G., Diky V. V.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
10. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Diky V. V., Simirsky V. V.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 371.
11. *Севрук В. М., Симирский В. В., Кабо Г. Я .* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 3402.
12. *Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. С. 104.
13. *Красулин А. П., Козыро А. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1987. № 3. С. 20.
14. *Wong W. K., Westrum E. F.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1303.
15. *Chang S-S., Westrum E. F.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 94. P. 1547.
16. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Charapennikau M. B. et al.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 345. P. 125.
17. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Diky V. V.*, et al. // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. P. 707.
18. *Westrum E. F., McKervey M. A., Andrews J. T. S. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. P. 1023.
19. *Reynolds P. A.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 1978. V. 34A. P. 242.
20. *Norman C. E., Schmitkons D. L.* // Acta Crystallogr. 1968. V. 18 P. 764.
21. *Amoureux J. P., Bee M., Damien J. C. F.* // Acta Crystallogr. Sect. B. 1980. V. 36 P. 2636.
22. *Amoureux J. P., Bee M., Damien* J. *C.* // Acta Crystallogr. Sect. B. 1980. V. 36 P. 2633.
23. *Donohue J., Goodman S. H.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. P. 352.
24. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Kozyro A. A. et al.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 313. P. 111.
25. *Полещук П. А., Кабо Г. Я., Френкель М. Л.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1105.
26. *Иогансен А. В.* // Водородная связь: Сб. М., 1981.
27. *Иогансен А. В., Рассадин Б. В.* // Журн. прикл. спектр. 1969. Т. 11. С. 829.
28. *Boyd R. H., Sanwal S. N., Sary-Tehrany S., McNally D.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 1265.
29. TRC Thermodynamic Tables, Hydrocarbons. Texas, 1994.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 577.1 + 547.963

В. М. ШКУМАТОВ[1], Е. В. УСОВА[1], В. Г. РАДЮК[1], Н. С. ФРОЛОВА[1], А. В. РАЙКОВ[1], Л.А. НОВИКОВА[2], П. А. НАЗАРОВ[2], В. Л. ДРУЦА[2], В. Н. ЛУЗИКОВ[2]

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ СТЕРОИДОВ

ВВЕДЕНИЕ

В перечне подходов для промышленного получения стероидов определяющее место занимает химико-ферментативный синтез с использованием природных микроорганизмов [1, 2]. Ряд биотехнологических стадий синтеза стероидов (отщепление боковых цепей природных стеринов, Δ^1 дегидрирование, 11α- и 11β-гидроксилирование) принципиально изменили технологию получения всего спектра стероидных гормонов [3]. Одновременно эти уже ставшие традиционными подходы практически исчерпали свой потенциал с точки зрения промышленного производства. Наличие множества побочных реакций требовало применения специально структурно-модифицированных исходных субстратов (фторпроизводные, $\Delta^{1,3,5}$ ненасыщенные стерины, 3-оксимы стеринов и т. д.) и применения селективных ингибиторов побочных реакций (α,α'-дипиридил, 1,10-фенантролин, 8-гидроксихинолин и др.), что в целом существенно усложняет процесс [3, 4]. Стероидогенные органы высших организмов, включая человека, выгодно отличаются от природных микроорганизмов с точки зрения строгой последовательности, регио- и стереоспецифичности реакций биосинтеза [5]. В связи с развитием генной инженерии в последние годы появилось большое количество работ, посвященных гетерологической экспрессии стероидогенных ферментов в клетках микроорганизмов.

Предметом настоящей работы явилось окислительное расщепление боковой цепи холестерина (две реакции гидроксилирования и реакция расщепления связи C20–C22) с образованием прегненолона, а также 17α-гидроксилирование прогестерона и расщепление связи C17–C20 с образованием 17α-гидроксипрогестерона и андростендиона соответственно.

Суммарная реакция превращения холестерина в прегненолон является скорость-лимитирующей стадией биосинтеза стероидов в коре надпочечников млекопитающих и осуществляется трехкомпонентной монооксигеназной системой «митохондриального типа», состоящей из NADPH-зависимого, FAD-содержащего флавопротеида (адренодоксинредуктаза, АР), [2Fe-2S]-ферредоксина (адренодоксин, Ад) и цитохрома Р-450 [5]. Переход от двухэлектронного механизма перено-

[1] Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (Минск).

[2] НИИ физико-химической биологии им. А. Н. Белозерского МГУ им. М. В. Ломоносова (Москва).

са электронов (NADPH → АР) к одноэлектронному (АР → Ад, Ад → Р-450) предполагает в общем виде следующий характер молекулярной организации систем «митохондриального типа»: модель, основанная на переносе электронов в результате «челночной» функции адренодоксина и содержащая ассоциированный мультиферментный комплекс. С помощью различных подходов, включающих ковалентно-сорбционную реконструкцию [6], а также химическую «сшивку» отдельных компонентов [7], кинетических экспериментов [8] получены доказательства в пользу той или иной модели. Обнаружение необычной бактериальной формы цитохрома Р-450ВМ-3, имеющей в составе одной полипептидной цепи с Mr 119000 все необходимые для монооксигеназного катализа простетические группы FAD, FMN и гем и обладающей чрезвычайно высокой монооксигеназной активностью (число оборотов более 1500) [9], последующие интенсивные исследования этой необычной формы с установлением рентгеновской структуры цитохрома Р-450ВМ-3 [10] стимулировали конструирование гибридных белков, имеющих в составе одной полипептидной цепи как редуктазные, так и цитохром Р-450-содержащие компоненты (домены). Ген-инженерное конструирование и создание функционально-активных гибридных, слитых белков было осуществлено прежде всего для двухкомпонентных монооксигеназ «микросомального» типа [11–14]. Имеется ограниченное число работ, посвященных конструированию и характеристике тройных гибридных систем «митохондриального» типа. В частности, в работах [15, 16] приведены данные о конструировании слитых белков, установлена их относительно низкая функциональная активность, указано, что слитые белки не обладают активностью вне митохондрий, однако вследствие низких уровней экспрессии не осуществлена их физико-химическая характеристика. Более детальная характеристика приведена для тройного гибрида камфору-гидроксилирующей системы, выделены и охарактеризованы варианты с различным расположением доменов [17]. Ранее осуществлена экспрессия активного цитохрома Р-450scc в дрожжах *S. cerevisiae* и бактериях *E. coli*, а также гибридного белка, включающего в состав одной полипептидной цепи пре-адренодоксинредуктазу и «зрелую» форму адренодоксина [18–21]. Вместе с тем предварительные данные по экспрессии F2, проведенные нами, не позволяли оценить уровень Р-450scc по разностным карбонильным спектрам, в отличие от экспрессии отдельного цитохрома Р-450scc. Чтобы сделать однозначные заключения о функциональной эффективности тройных гибридных систем монооксигеназ «митохондриального» типа, необходимо создание различных конструкций гибридов с их характеристикой (различная аминокислотная последовательность и сближенность в полипептидной цепи FAD-, [2Fe-2S]- и гем-содержащих доменов, их стехиометрия, соотношения апо- и холоферментов, устойчивость к протеолитической деградации, функциональная стабильность и т. д.). Это возможно лишь с выделением и очисткой этих вариантов слитых белков, поскольку клетки как *E. coli*, так и *S. cerevisiae* обладают собственными редокс-системами [22, 23], затрудняющими на уровне неочищенных фракций и *in vivo* корректную оценку функциональной эффективности генно-инженерных белков-гибридов.

Другой многофункциональный фермент 17α-гидроксилаза-17,20-лиаза (Р-450с17) обеспечивает в клетках стероидогенных тканей разветвление путей биосинтеза на

17-дезокси- (минералкортикоиды) и 17α-гидроксикортикостероиды (глюкокортикоиды), а также катализирует реакцию расщепления связи C17–C20, ведущую к образованию половых гормонов [5, 24–26]. В ряде работ по гетерологической экспрессии P-450c17 установлено изменение удельной активности и последовательности реакций превращений прогестерона или прегненолона по сравнению с клетками стероидогенных органов млекопитающих. Цубер и др. [27] сообщили, что бычий P-450c17, экспрессированный в COS-1 клетках, проявлял обе активности, а Сакаки и др. [28] установили, что экспрессия P450c17 быка в *S. cerevisiae* AH22 под контролем промотора и терминатора алкогольдегидрогеназы I сопровождается только проявлением 17α-гидроксилазной активности и отсутствием C17-20 лиазной активности. Фишер и др. [29] показали что экспрессия в *E. coli* слитого белка, содержащего P-450c17 и NADPH-P-450 редуктазу, и получение его в чистом виде также приводили к изменению субстратной специфичности, в частности, превращение 17α-гидроксипрогестерона в несколько более полярных метаболитов. В работах [23, 28] обнаружено образование на уровне 20–25 % дополнительных, более полярных метаболитов, чем 17α-гидроксипрогестерон, которые не были идентифицированы. Изменение субстратной специфичности и направленности реакций в некоторых случаях имеет полезный характер с точки зрения новых возможностей химико-ферментативной модификации стероидов. В частности, нами показано, что рекомбинантный штамм *Saccharomices cerevisiae* YEp5117α, экспрессирующий цитохром P-45017α (CYP17) из коры надпочечников быка под контролем *GAL10* промотора, осуществляет биотрансформацию прогестерона в 17α-гидроксипрогестерон, который далее превращался трансформантами дрожжей в 17α-гидрокси-20-дигидропрогестерон благодаря действию конститутивной 20-стероиддегидрогеназы [30].

РЕАКЦИЯ РАСЩЕПЛЕНИЯ БОКОВОЙ ЦЕПИ ХОЛЕСТЕРИНА

КОНСТРУИРОВАНИЕ ТРОЙНОГО ГИБРИДА

Плазмида pTrc99A/F2 для экспрессии гибридного белка (P-450scc-адренодоксин-редуктаза-адренодоксин, далее F2) в клетках *E. coli* была получена посредством модификации плазмиды pTrc99A/P-450scc, любезно предоставленной профессором М. Р. Ватерманом [31]. Фрагмент нуклеотидной последовательности (кодирующей P-450scc), включающий стоп-кодон, после обработки плазмиды эндонуклеазами *Bal*I и *Sma*I (сайт рестрикции *Bal*I – 1268 нуклеотид в последовательности P-450scc, сайт рестрикции *Sma*I – в полилинкере плазмиды с 3′-конца TGA стоп-кодона для P-450scc) был удален из плазмиды pTrc99/P-450scc. В данную плазмиду на его место был клонирован фрагмент ДНК, вырезанный из плазмиды pYeDP/pre-CoxIV-F2. Плазмиду pYeDP/preCoxIV-F2 последовательно обрабатывали эндонуклеазой *Eco*RI (уникальный сайт – с 3′-конца стоп-кодона для белка F2), достраивали ДНК с помощью фрагмента Кленова и рестрицировали по *Bal*I сайту (1268 нуклеотид в последовательности P-450scc). Клонированный фрагмент содер-

жал нуклеотидную последовательность, кодирующую часть P-450scc, делетированную из плазмиды pTrc99A/P450scc (за исключением TGA-кодона) и кДНК для слитого белка адренодоксинредуктаза-адренодоксин.

ВЫДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ТРОЙНОГО ГИБРИДА

По данным иммуноблотинга в 1 л культуры *E. coli* содержится 2 мг белка F2, что соответствует 16 нмоль, исходя из молекулярной массы 123 000 Да. Удельное содержание определено как 0,018 нмоль на 1 мг суммарного белка, что требует фактора очистки более чем в 400 раз до теоретически возможного удельного содержания 8 нмоль на 1 мг белка. Антитела против адренодоксина позволили зарегистрировать полноразмерный F2 и свободный ферредоксин, а антитела против P-450scc фиксировали ряд субформ F2, начиная от полноразмерной и с меньшей молекулярной массой (P-450scc занимает в этой конструкции слитого тройного белка NH_2-концевое положение).

Для выделения F2 использовали клетки, осажденные из 1 л культуры E. coli, несущей экспрессирующую плазмиду для тройного гибрида. Для разрушения клеточных стенок использовали совместный лизиз лизоцимом (100 мкг/мл), несколько стадий замораживания-оттаивания (−20 °C – +4 °C) протопластов и обработку ультразвуком. Клеточный дебрис отделяли центрифугированием (5000 · g, 10 мин), а к суммарной фракции цитозоля и мембранных частиц добавляли по каплям Эмульген 913 (конечная концентрация детергента 1 %), перемешивали 1 ч при 4 °C и центрифугировали в течение 60 мин при 50000 · g.

Ранее установлено, что при экспрессии отдельного цитохрома P-450scc на уровне солюбилизата мембранных частиц фиксировались разностные карбонильные спектры с максимумом поглощения при 450 нм и наблюдался типичный переход типа I при взаимодействии с субстратом [31]. В случае солюбилизата мембранных частиц, содержащих F2, нам не удалось зарегистрировать типичных CO-спектров, а при спектрофотометрическом титровании холестерином – обнаружить образования фермент-субстратного комплекса. Это свидетельствовало о существенных нарушениях фолдинга цитохрома P-450scc в составе тройного гибрида, связанных как со встраиванием гемовой группы и аксиальным лигандированием железа гема остатком Cys, так и огранизацией субстрат-связывающего участка. Вместе с тем нельзя было исключить, что в составе общего пула F2 имелась незначительная доля нативного домена P-450scc, который «маскировался» при спектрофотометрических экспериментах. Поэтому для фракционирования солюбилизата были применены домен-направленные аффинные сорбенты: адренодоксин-сефароза (взаимодействие с цитохромом P-450scc и адренодоксинредуктазой), 2′, 5′–ADP-сефароза (взаимодействие по NADPH-связывающему участку адренодоксинредуктазы).

Солюбилизат подвергали хроматографии на колонке (1 · 2 см) с 2′,5′-ADP-сефарозой. После нанесения и промывки колонки 0,05 M фосфатным буфером, содержащим 0,1 % Эмульген 913, белковый материал, связавшийся с колонкой, был элюирован тем же буфером с добавлением 2 мМ 2′-AMP. В результате хроматографии было получено две фракции: F2-ADP-A (не взаимодействующая с

носителем) и F2-ADP-Б (элюированная 2 мМ 2′-AMP). Предполагалось, что фракция F2-ADP-Б могла содержать полноразмерный F2 и субформы с несколько меньшей молекулярной массой, а фракция F2-ADP-А – полипептидные субформы F2, не имеющие NADPH-связывающего домена. Фракция F2-ADP-А характеризовалась абсолютным спектром поглощения с невыраженным максимумом в районе 410 нм и разностным карбонильным спектром поглощения с максимумом при 430 нм, что не типично для нативного P-450scc. Спектр поглощения фракции F2-ADP-Б в окисленном состоянии в видимой области являлся суперпозицией поглощения адренодоксинредуктазы, адренодоксина и P-450scc. Фракция F2-ADP-Б обладала активностью по восстановлению цитохрома *c*. Добавление по отдельности экзогенных адренодоксина или адренодоксинредуктазы к этой фракции лишь незначительно повышало указанную активность. Это позволило предположить две возможности:

1) P-450scc в F2 «неправильно» сочленен с адренодоксинредуктазой и одноэлектронное восстановление цитохрома *c* осуществлялось через комплекс [-адренодоксинредуктаза-адренодоксин] в составе тройного белка;

2) во фракции F2-ADP-Б имелась доля свободного двойного белка [адренодоксинредуктаза-адренодоксин] или аналогичной ему по функции субформы, образовавшихся в результате посттрансляционной протеолитической модификации.

Фракция F2-ADP-Б была сконцентрирована с 7,8 до 0,4 мл в ультраконцентрирующих центрифужных пробирках с пределом Mr 100 000 в расчете на удаление возможных белковых примесей с Mr менее 50 000. Полученный концентрат был подвергнут гель-электрофорезу в денатурирующих условиях. Обнаружено 4 основных полипептидных цепи и несколько минорных с Mr от 123 000 до 52 000. Их относительное содержание составило следующий ряд: 69–66000 (две цепи, 100 %) > 85 000 (одна цепь 40 %) > 52 (одна цепь, 40 %, две минорных) > 123 000 (одна цепь, 15 %).

Для последующего разделения фракции F2-ADP-Б был использован метод ВЭЖХВД гидрофобных взаимодействий на колонке с фенил-замещенным носителем. В специальных опытах были подобраны условия, при которых отдельные природные белки имели время удержания 2,0–2,1 мин (адренодоксинредуктаза и адренодоксин, без разделения), а P-450scc – 17,2 мин. На рис. 1, *а* приведена хроматограмма разделения фракции F2-ADP-Б методом ВЭЖХВД, а на рис. 1, *б* – спектры поглощения, зарегистрированные в максимумах белковых пиков с временами удержания 2,0, 13,5 и 16,0 мин. Сопоставление значений времени удержания при ВЭЖХВД и спектров поглощения с природными отдельными белками показало отсутствие свободного (или нативного) домена P-450scc, хотя в спектре пика с временем удержания 16,0 мин обнаружен гемовый хромофор (рис. 1, *б*, кривая *3*). В свободном объеме колонки (2,0 мин) элюировался белковый материал, который содержал выраженный флавиновый хромофор (рис. 1, *б*, кривая *1*).

Спектр пика с временем удержания 13,5 мин характеризовался наложением поглощений гемовой группы и FAD. Гель-электрофорез в денатурирующих условиях позволил установить, что эта фракция представлена полноразмерным F2 (123 000 Да, 70 %) и его субформой, очевидно, укороченной с COOH-конца (85 000 Да, 30 %).

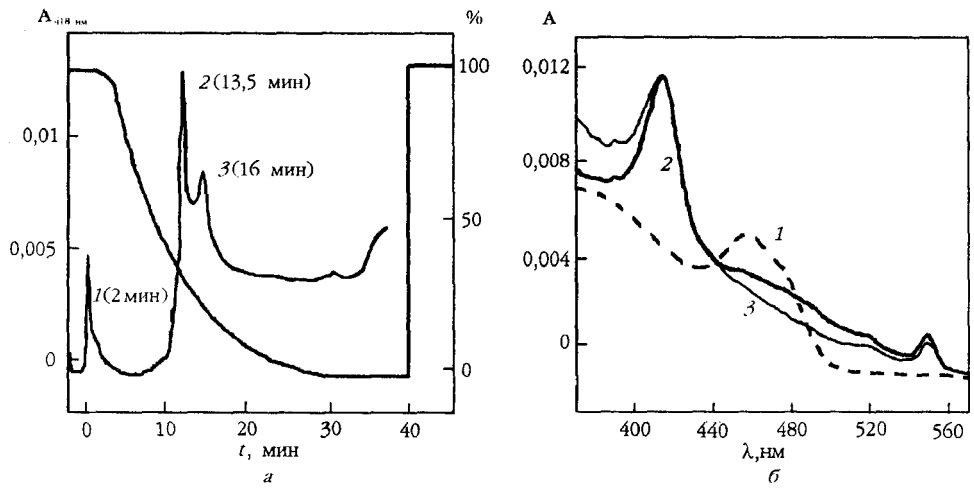


Рис. 1. Разделение фракции F2-ADP-Б методом ВЭЖХВД: *а* – профиль хроматографического разделения ($A_{418\ нм}$); *б* – спектры поглощения для пиков 1–3. Колонка TSK Phenyl-5PW. Буфер А – 50 мМ калий-фосфатный буфер, pH 7,4, содержащий 10 % глицерин. 0,05 % Эмульген 913, 100 мкМ ЭДТА, 100 мкМ дитиотреитол, 10 % сульфат аммония. Буфер Б – содержащий 10 % глицерин. 0,05 % Эмульген 913, 100 мкМ ЭДТА, 100 мкМ дитиотреитол. Объем пробы 200 мкл, скорость элюирования 1 мл/мин

Функциональную активность полученной фракции, содержащей F2, оценивали с использованием радиоактивно меченного холестерина и добавлением соответствующих отдельных белковых компонентов. В качестве контроля использовали реконструкцию холестеринтрансформирующей системы на основе трех природных белков, NADPH-генерирующей системы и холестерина в присутствии 0,05 % твина 20. Число оборотов (моль образующегося прегненолона на 1 моль F2 в 1 мин) очищенной фракции с F2 составило 0,03–0,06 $мин^{-1}$, или 1–2 % от контроля. При этом наибольший вклад в столь радикальное уменьшение активности вносил P-450scc, так как добавление природного белка приводило к активности, составлявшей около 10 % от контроля, в то время как добавление отдельно адренодоксинредуктазы и адренодоксина практически не изменяло значения числа оборотов для фракции с F2.

Гетерогенность F2 при иммуноблотинге и результаты по выделению F2 свидетельствовали о возможности протекания двух процессов:

1) неполного синтеза полипептидной цепи F2 в результате сплайсинга мРНК;

2) протеолиза F2 после процедур разрушения клеток, получения растворимой и мембранной фракций, солюбилизации и выделения F2.

Ранее установлены закономерности ограниченного протеолиза природных адренодоксинредуктазы, адренодоксина и P-450scc. Причем удалось получить функционально-активный FAD-содержащий домен адренодоксинредуктазы (М 29 000 Да), хотя без денатурации продукты протеолиза были ассоциированными. Этот домен содержал FAD-, NADPH- и адренодоксин-связывающий участки [32]. Аналогичные результаты были получены в работе [33]: ограниченный протеолиз с последующей хроматографией на адренодоксин-сефарозе позволил авторам заключить, что фла-

вин, NADPH- и адренодоксин-связывающий участки локализованы во фрагменте с М 30 500 Да. Зрелая форма адренодоксина гидролизовалась до функционально-активной формы с М 10 000 Да [34]. Рибосомальный синтез адренодоксина быка в цитоплазме завершается образованием предшественника, состоящего из 186 аминокислотных остатков, с М 19 790 Да [35], транспорт которого в митохондриальную мембрану сопровождается процессингом по N-концевой последовательности с образованием зрелой формы белка, которая, как предполагалось ранее, состоит из 114 аминокислот (М 12470 Да) [36]. Секвенирование кДНК, кодирующей синтез адренодоксина, показало наличие в молекуле зрелого белка дополнительной С-концевой последовательности, включающей 14 аминокислотных остатков, не обнаруживаемых при белковом сиквенсе [37–39]. Различия в результатах белкового и нуклеотидного сиквенса обусловлены ограниченным эндогенным протеолизом, которому подвергалась С-концевая последовательность молекулы адренодоксина в процессе его очистки. Протяженность отщепляемого участка полипептидной цепи варьировала, в результате чего очищенные препараты природного адренодоксина представляли собой гетерогенную смесь нескольких форм белка, различающихся длиной С-концевой области [34, 40–42]. Цитохром Р-450scc гидролизовался трипсином до двух прочно ассоциированных фрагментов (доменов), сохраняющих функциональную активность исходного белка [43–45]. В молекуле Р-450scc имеется выраженный положительно заряженный участок, расположенный над гемовой группой с проксимальной стороны, который может являться потенциальным участком для комплексообразования с ферредоксином. Этот участок представлен аминокислотной последовательностью, расположенной после остатка Cys422, выступающего в роли проксимального лиганда Р-450scc, и включает остатки Arg425 и Arg426 [46, 47].

Неизбежные модификации функционально значимых участков белков при создании слитого тройного белка в последовательности конструкции F2, его неполный синтез и протеолитическая модификация, очевидно, приводили к «неправильным» сворачиванию и взаимному расположению доменов. Следствием этих процессов явилась низкая функциональная активность для очищенной фракции F2 тройного гибрида, что согласуется с ранее полученными данными по соиммобилизации трех отдельных белков [6] и экспрессии F2 в COS-1 клетках [15, 16].

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ 17α-ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ И 20-ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ БИОТРАНСФОРМАЦИЯХ С-21 Δ^4-3-КЕТОСТЕРОИДОВ РЕКОМБИНАНТНЫМИ ДРОЖЖАМИ, ЭКСПРЕССИРУЮЩИМИ ЦИТОХРОМ Р-45017α БЫКА

ИСХОДНЫЕ И ТРАНСФОРМИРОВАННЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ

Исходный микроорганизм – *Saccharomyces cerevisiae* GRF18 (*Mata his3-11 his3-15 leu2-3 leu2-112 cir$^+$ can^R*,); трансформанты – *S. cerevisiae* GRF18/YEp51 (негативный контрольный штамм, далее YEp51); *S. cerevisiae* GRF18/YEp5117α (встроенный ген цитохрома Р-45017α, далее YEp51/17) [30].

БИОТРАНСФОРМАЦИЯ ПРОГЕСТЕРОНА ТРАНСФОРМАНТАМИ ДРОЖЖЕЙ И ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СТРУКТУРЫ ВОССТАНОВЛЕННОГО ПРОИЗВОДНОГО 17α-ГИДРОКСИПРОГЕСТЕРОНА

В результате проведения отдельных 2- или 48-часовой биотрансформации прогестерона (рис. 2) установлено, что прогестерон (*1*) с помощью YEp51/17α превращался в 17α-гидроксипрогестерона (*2*) с последующим накоплением более полярного продукта *3* (рис. 2).

Инкубация в течение 24 ч с контрольным штаммом YEp51 не приводила к образованию детектируемых производных прогестерона. После очистки ТСХ и ВЭЖХВД были выделены соединения *2* и *3*. Как и следовало ожидать, исходя из субстратной специфичности P450c17, строение *2* как 17α-гидроксипрогестерона было подтверждено идентичностью времен удержания при ВЭЖХВД и масс-спектров выделенного *2* и аутентичного стандарта. Продукт *3*, по данным ТСХ и ВЭЖХВД, не являлся андростендионом (расщепление связи C17–C20 17α-гидрокси-прогестерона) или тестостероном (17β-дегидрогеназная реакция по отношению к андростендиону), дельта^5-производным 17α-гидроксипрогестерона (изомеразная реакция), 3α- или 3β-ОН стероидом (3-дегидрогеназная реакция) или 16,17-оксидопрогестероном (дополнительное 16α-гидроксилирование). Молекулярная масса по сравнению с 17α-гидроксипрогестероном увеличилась на 2 единицы (M+32), а наличие в масс-спектре пиков с m/e 314, 288 и 287, обусловленных

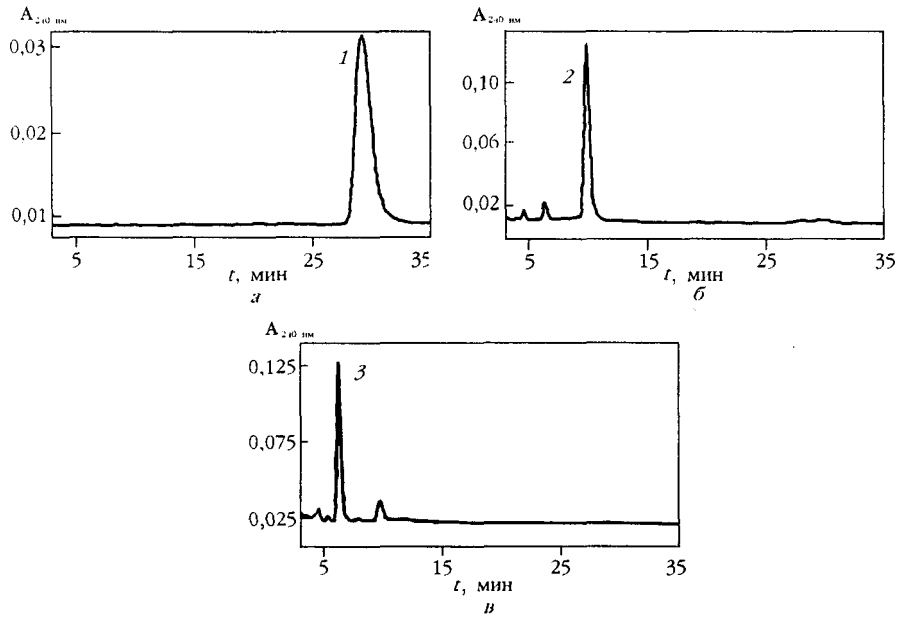


Рис. 2. Анализ ВЭЖХВД продуктов превращения прогестерона при отдельных биотрансформациях: *а* – прогестерон + контрольный штамм YEp51 без гена P-450c17 (24 ч инкубации); *б* – прогестерон + рекомбинантный штамм YEp51/17 (2 ч инкубации); *в* – прогестерон + рекомбинантный штамм YEp51/17 (24 ч инкубации). Колонка Nucleosil 100-5 C_{18}; элюент: ацетонитрил/вода – 4/6; детекция на длине волны 240 нм

элиминированием H_2O, CH_3CHO, CH_3CHOH· соответственно, свидетельствовало о 20-восстановлении. Для окончательного установления структуры вещества *3* был проведен химический синтез 17α,20β-дигидрокси-прегн-4-ен-3-она и сравнительный анализ ^1H ЯМР спектров [48]. Продукт *3* являлся 17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-оном. Поскольку синтезированный 17α,20β-дигидрокси-прегн-4-ен-3-он в условиях ВЭЖХВД имел время удержания на 1 мин больше и на хроматограммах (рис. 2) его не было обнаружено, то можно заключить, что 20-кетовосстановление происходило с образованием исключительно 20α-изомера.

БИОТРАНСФОРМАЦИЯ 20(α,β)ДИГИДРОПРОГЕСТЕРОНОВ С ПОМОЩЬЮ YEP51/17 И ВЗАИМООТНОШЕНИЯ 17α-ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ И 20-ОКСИДОВОССТАНОВЛЕНИЯ В ОТНОШЕНИИ МОНОГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРОГЕСТЕРОНА

В качестве иллюстрации этой серии экспериментов на рис. 3 представлены хроматограммы этилацетатных экстрактов на различных интервалах времени инкубации 20α-дигидропрогестерона с рекомбинантыми дрожжами YEp51/17α. Помимо исходного субстрата (*4*) с временем удержания 19,8 мин, было установлено образование следующих продуктов: прогестерона (*1*) (28,8 мин), 17α-гидроксипрогестерона (*2*) (9,7 мин) и 17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-она (*3*) (6,3 мин). При проведении биотрансформации 20α-дигидропрогестерона (*4*) с контрольным штаммом Yep51 не было обнаружено заметных количеств дополнительных продуктов – концентрация исходного субстрата оставалась без изменений в течение 24 ч инкубации. Не обнаружено также прямого 17α-гидроксилирования дигидроксипроизводных прогестеро-

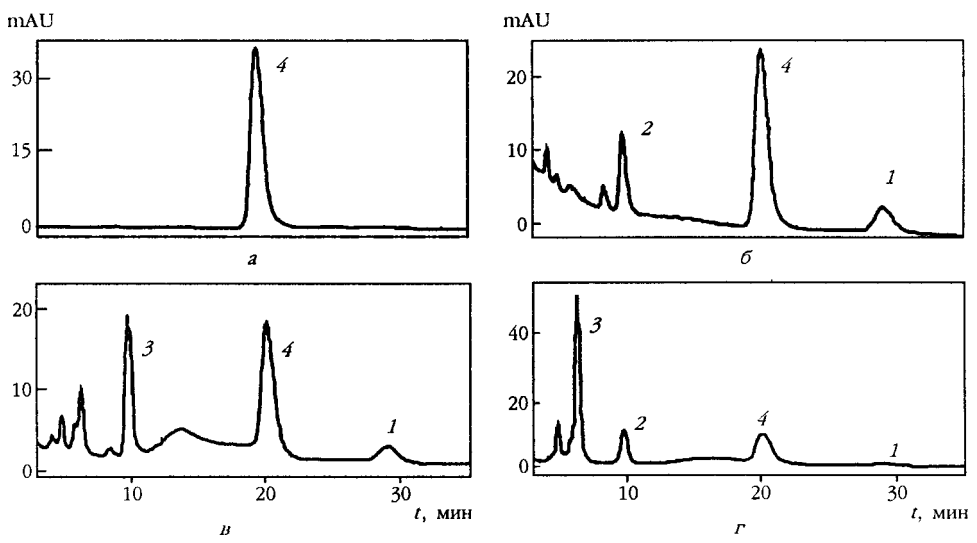


Рис. 3. Анализ ВЭЖХВД продуктов превращения 20α-дигидропрогестерона: *а* – исходный субстрат + контрольный штамм Yep51 без гена P-450C17 (24 ч инкубации); *б* – исходный субстрат + рекомбинантный штамм Yep51/17 (2 ч инкубации); *в* и *г* – как и *б*, но время инкубации 6 ч и 24 ч соответственно. Колонка: Nucleosil 100-5 C_{18}; Элюент: ацетонитрил/вода – 4/6. *1* – прогестерон, *2* – 17α-гидроксипрогестерон, *3* – 17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-он, 4 – 20α-дигидропрогестерон

на или расщепления связи С17–С20. Максимальное содержание прогестерона (*1*) составляло 14 мкМ на начальных этапах и уменьшалось до 4 мкМ через 24 ч. Это в 40–140 раз превышает концентрацию экспрессированного Р-45017. Следовательно, если С–20 окисление 20-дигидропрогестеронов осуществляется преимущественно через Р450с17, то без прочного комплекса стероида и активного центра гемопротеида.

Образование 17α-гидроксипрогестерона (*2*) характеризовалось максимумом (40 мкМ) через 10 ч, а 17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-она (*3*) (52 мкМ) через 24 ч инкубации. Более низкая глубина превращения наблюдалась в случае 20β-дигидропрогестерона с последовательным образованием прогестерона (*1*), 17а-гидроксипрогестерона (*2*) и 17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-она (*3*).

Для изучения взаимосвязи между процессами 17α-гидроксилирования и 20-окисления-восстановления мы определили число оборотов (моль образующегося продукта на 1 моль Р450с17 в 1 мин) при биотрансформации прогестерона и его производных дрожжами YEp51/17 (таблица).

Скорость 17α-гидроксилирования прогестерона (7,75 $мин^{-1}$) в 6–10 раз выше, чем для 20α- или 20β-дигидропрогестеронов. Это обусловлено их предварительным 20-ОН-окислением (0,83 и 2,4 $мин^{-1}$), ингибирующим эффектом на Р450с17 и различной скоростью поступления исходных субстратов в клетки. 11α- и 11β-гидроксипрогестероны подвергаются 17α-гидроксилированию примерно в 20 раз менее эффективно по сравнению с прогестероном. Появление 17α ОН-группы является критическим для проявления реакции 20α-восстановления, и равновесие смещено в сторону образования конечного продукта 17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-она за счет его количественного выведения из клеток.

Известно, что введение и экспрессия чужеродных генов может сопровождаться изменением промежуточного метаболизма рекомбинантных клеток. В специальных опытах нами установлено, что проведение биотрансформаций прогестерона с помощью YEp51/17 на различных средах, одновременное добавление D-

Число оборотов ($мин^{-1}$) при биотрансформациях стероидов с помощью YEp51/17. Концентрация экспрессированного Р-450с17, определяемая из СО-разностных спектров 0,09–0,12 мкМ, концентрация стероидов – 100 мкМ

Субстрат	20-ОН-окисление[1]	17α-гидроксилирование[2]	20α-восстановление[3]
Прогестерон	–	7,75±0,47	0,58±0,05
20α-дигидропрогестерон	2,4±0,17	1,33±0,12	0,27±0,02
20β-дигидропрогестерон	0,83±0,06	0,80±0,07	0,11±0,01
17α-гидроксипрогестерон	–	–	0,71±0,06
11β-гидроксипрогестерон	–	0,33±0,03	–
11α-гидроксипрогестерон	–	0,36±0,03	–
21-гидроксипрогестерон	–	–	0,08±0,01[4]

[1] Скорость 20-ОН-окисления оценивали по убыли соответствующих субстратов.
[2] Скорость 17α-гидроксилирования по образованию 17α-гидроксипрогестерона.
[3] Скорость 20α-восстановления по образованию 17α,20α-дигидроксипрегн-4-ен-3-она.
[4] Стереохимия 20-ОН-группы не определена.

галактозы и прогестерона или последовательная индукция и биотрансформация стероида, а также смена сред непосредственно перед процессом биотрансформации не приводили к качественному изменению обнаруженной последовательности реакций. Можно предположить, что отличия между исходными COS-1 клетками и штаммами *S. cerevisiae* AH22, W303A, W303B, GRF18, используемыми для получения трансформантов, могут обусловливать различную последовательность реакций, приводящих к 17α-гидроксипрогестерону, 17α-гидроксипрогестерону + андростендиону и 17α-гидроксипрогестерону +17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-ону [23, 27, 28, 30].

Восстановление 20-кетостероидов широко распространено у микроорганизмов и является одним из путей метаболизма и инактивации кортикостероидов у млекопитающих [1, 2, 49]. Нами установлено (рис. 2, таблица), что 20-дигидропрогестероны подвергались дрожжами YEp51/17 следующим превращениям: первоначальному окислению 20α- или 20β-гидроксигруппы с образованием интермедиата прогестерона, который затем подвергался последовательным 17α-гидроксилированию и 20α-восстановлению. Поскольку трансформанты дрожжей YEp51, у которых ген CYP17 отсутствовал, не превращали дигидропроизводные прогестерона, то можно предположить, что оксидазная активность связана с P450c17. Ранее с использованием очищенных форм цитохромов P-450 из коры надпочечников, участвующих в стероидогенезе, было показано окисление различных стероидов, например: окисление 19-гидроксиандростендиона до 19-оксо-андростендиона при превращении андрогенов в эстрогены [50] или 19-гидрокси-11-дезоксикортикостерона до 19-оксо-11-дезоксикортикостерона с помощью P45011b [51]; окисление тестостерона до андростендиона с помощью P450scc [52]; 20β-оксидазная активность P450c21 по отношению к 20β-дигидропрогестерону и 17α,20β-дигидрокси-прегн-4-ен-3-ону [53, 54]. В условиях биотрансформации *in vivo* с EYp51/17 мы обнаружили окисление до прогестерона обоих 20-изомеров дигидропрогестерона. Отсутствие региоселективности при окислении дигидропрогестеронов при использовании YEp51/17 свидетельствует о возможности механизма прямого отнятия водорода железо-оксо-формой P450c17. Как и в предыдущих работах [23, 27], мы не обнаружили при биотрансформациях прогестерона реакции расщепления связи C17–C20. Очевидно, отсутствие лиазной активности связано со структурными и количественными различиями между *S. cerevisiae* и стероидогенными клетками млекопитающих в отношении цитохрома b_5 [23, 27, 28, 55–57] и липидов [58]. Нельзя исключить, что наличие 20α-стероидредуктазной активности с образованием 17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-она блокировало проявление лиазной реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конструирование гибридных систем «субстратспецифичный цитохром P-450 – «микроорганизм» для целей направленного синтеза стероидов может оказаться плодотворным лишь при соблюдении ряда фундаментальных принципов функционирования: 1) высокой аффинности белок-белковых взаимодействий и взаимозаменяемости белков в процессе электронного транспорта и гидроксилирования

субстратов в гибридных системах, обусловливающих наиболее эффективное использование восстановительных эквивалентов при активации молекулярного кислорода; 2) сохранении регуляторного принципа равновесия спиновых форм цитохромов Р-450 в гибридных системах как проявлении наиболее предпочтительных конформаций и редокс-потенциалов при реализации взаимодействий экспрессированных гемопротеидов с физиологическими лигандами; 3) сохранении аффинности при взаимодействии с субстратами и интермедиатами биосинтеза, включая необходимость их направленного транспорта и выведения, стерического соответствия и проявления в ряде случаев множественных активностей одной протомерной формой цитохрома Р-450.

В случае слитого белка F2 мы обнаружили принципиальные изменения в эффективности взаимодействия с холестерином и связывания окиси углерода, что свидетельствовало о нарушениях в аминокислотном окружении железа гема и формирования субстрат-связывающего участка. Р-450scc-содержащий домен в составе очищенного препарата белка F2 не подвергался заметному восстановлению NADPH через простетические группы и редуктазные белковые домены, локализованные в составе одной полипептидной цепи. Функциональная активность понижена в 50–100 раз по сравнению с реконструкцией реакции расщепления боковой цепи холестерина на основе отдельных белковых компонентов. Требуется работа по конструированию слитого белка с различным линейным расположением доменов, введение различных полипептидных линкеров, соединяющих домены, а также поиск подходящего реципиента для оценки функциональной активности вариантов слитого белка *in vivo*.

Гетерологическая экспрессия Р-450c17 в дрожжах привела к созданию эффективной системы превращений стероидов. Успех был обеспечен функциональным сопряжением экспрессированного в нативной конформации гемопротеида с конститутивной NADPH-цитохром Р-450-редуктазой дрожжей, эффективным транспортом прогестерона в клетки трансгенного микроорганизма и его взаимодействием с гемопротеидом, а также практически количественным выведением продуктов из сферы реакций. Кинетически и проведением биотрансформации прогестерона на различных средах можно регулировать соотношение 17α-гидроксипрогестерона и 17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-она. В сочетании с химическим получением 17α,20β-дигидрокси-прегн-4-ен-3-она из 17α-гидроксипрогестерона биотехнологическая трансформация прогестерона с YEp51/17 позволяет расширить возможности химико-ферментативной модификации, а именно: получение 17α-гидроксипрогестерона или 17α,20α-дигидрокси-прегн-4-ен-3-она из одного исходного соединения с высоким выходом.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ–РФФИ (гранты Б99Р-027, 00-04-81111 Бел2000-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Charney W., Herzog H. L.* // Microbial transformation of steroids. Academic Press. New York, 1967.
2. *Ахрем А. А., Титов Ю. А.* // Стероиды и микроорганизмы. М., 1970. С. 307.
3. *Smith L. L.* // Biotechnology. Chap. 2. Steroids. 1988. P. 31.

58. Зак. 2459.

4. *Kieslich K.* // Biotechnology. Chap. 8. Steroid Conversions. 1988. P. 369.
5. *Shkumatov V. M., Usanov S. A., Chashchin V. L., Akhrem A. A.* // Pharmazie. 1985. V. 10. P. 757.
6. *Шкуматов В. М., Радюк В. Г., Гапонова Г. И. и др.* // Биохимия. 1988. № 53. С. 1962–1971.
7. *Turko I. V., Adamovitch T. B., Kirillova N. M. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 1989. V. 996. P. 37.
8. *Lambeth J. D., Pember S. O.* // J. Biol. Chem. 1983. V. 258. P. 5596.
9. *Narhi L. O., Fulco* A. *J.* // J. Biol.Chem. 1986. V. 261. P. 7160–7169.
10. *Ravichandran K. G., Boddupalli S. S., Hasemann C. A. et al.* // Science. 1993. V. 261. P. 731.
11. *Sakaki T., Shibata M., Yabusaki Y. et al.* // DNA Cell Biol. 1990. V. 9. P. 603–614.
12. *Yabusaki Y., Murakami H., Sakaki T. et al.* // DNA. 1988. V. 7. P. 701.
13. *Shet M. S., Fisher C. W., Arlotto M. P. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 1994. V. 311. P. 402–417.
14. *Murakami H., Yabusaki Y., Shibata M., Ohkawa H.* // DNA. 1987. V. 6. P. 189.
15. *Harikrishna J. A., Black S. M., Szklarz G. D., Miller W.L.* // DNA Cell Biol. 1993. V. 12. P. 371–379.
16. *Black S. M., Harikrishna J. A., Szklarz G. D., Miller W. L.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1994. V. 91. P. 7247.
17. *Sibbesen O., De Voss J. J., Ortiz de Montellano P. R.* // J. Biol. Chem. 1996. V. 271. P. 22462–22469.
18. *Novikova L. A., Savel'ev A. S., Zvyagil'skaya R. A., Luzikov V. N.* // FEBS Lett. 1996. V. 378. P. 182.
19. *Novikova L. A. et al.* // Biochem. Biophys. Res. Communs. 1996. V.203. P. 866–873.
20. *Savel'ev A. S., Novikova L. A., Kovaleva I. E. et al.* // J. Biol. Chem. 1998. V. 273. P. 20596.
21. *Савельев А. С., Новикова Л. А., Друца В. Л. и др.* // Биохимия. 1997. Т. 62. С. 908.
22. *Jenkins C. M., Waterman M. R.* // Biochemistry. 1998. V. 37. P. 6106.
23. *Auchus R. J., Lee T. C., Miller W. L.* // J. Biol. Chem. 1998. V. 273. P. 3158.
24. *Nakajin S., and Hall P.F.* // J. Biol. Chem. V. 256. 1981. P. 3871.
25. *Nakajin S., Shinoda M., Haniu M. et al.* // J. Biol. Chem. V. 259. 1984. P. 3971.
26. *Miller W. L., Auchus R. J., Geller D. H.* // Steroids. 1997. V. 62. P. 133–142.
27. *Zuber M. X., Simpson E.R., Waterman M.R.* // Science. 1986. V. 234. P. 1258.
28. *Sakaki T., Shibata M., Yabusaki Y. et al.* // DNA. 1989. V. 8. P. 409.
29. *Fisher C. W., Shet M. S., Caudle D. L. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1992. V. 89. P. 10817.
30. *Шкуматов В. М., Усова Е. В., Поляков Ю. С. и др.* // Биохимия 2001. (в печати).
31. *Wada A., Mathew P. A., Barnes H. J. et al.* // Arch. Biochem.Biophys. 1991. V. 290. P. 376.
32. *Ахрем А. А., Бовдей И. И., Мороз И. Н. и др.* // Докл. АН СССР. 1980, Т. 250. С. 757.
33. *Warburton R. J, Seybert D. W.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1988. V. 152. P. 177.
34. *Чащин В. Л., Лапко В. Н., Шолькина Л. В. и др.* // Биохимия. 1983. Т. 48. С. 1697–1703.
35. *Nabi N., Omura T.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1980. V. 97. № 2. P. 680.
36. *Tanaka M., Haniu M., Yasunobu K. T., Kimura T.* // J. Biol. Chem. 1973. V. 248, № 4. P. 1141.
37. *Matocha M. F., Waterman M. R.* // J. Biol. Chem. 1984. V. 259. № 13. P. 8672–8678
38. *Okamura T., John M. E., Zuber M. X. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82, № 17. P. 5705.
39. *Bhasker C. R., Okamura T., Simpson E. R., Waterman M. R.* // Eur. J. Biochem. 1987. V. 164, № 1. P. 21.
40. *Sakihama N., Hiwatashi A., Miyatake A. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 1988. V. 264, № 1. P. 23.
41. *Hiwatashi A., Sakihama N., Shin M., Ichikawa Y.* // FEBS Lett. 1986. V. 209, № 2. P. 311.

42. *Cupp J. R., Vickery L. E.* // J. Biol. Chem. 1989. V. 264, № 3. P. 1602.
43. *Ахрем А. А., Василевский В. И., Радюк В. Г. и др.* // Биоорган. химия. 1980. Т. 6. С. 285.
44. *Chashchin V. L., Vasilevsky V. I., Shkumatov V. M., Akhrem A. A.* // Biochem. Biophys. Acta. 1984. V. 787. P. 27.
45. *Chashchin V. L., Vasilevsky V. I., Shkumatov V. M. et al.* // Biochem. Biophys. Acta. 1984. V. 791. P. 375.
46. *Hasemann C. A., Kurumbail R. G., Boddupalli S. S. et al.* // Structure. 1995. V. 3., № 1. P. 41.
47. *Pikuleva I. A., Tesh K., Watermann M. R., Kim Y.* // Arch. Biochem. Biophys. 2000. V. 246. P. 44.
48. *Ковганко Н. В., Кашкан Ж. Н., Шкуматов В. М.* // Химия природ. соединений. 2001 (в печати).
49. *Dorfman R.I., Ungar F.* // Metabolism of steroid hormones. Academic Press. New York, 1965.
50. *Suhara K., Ohashi K., Takeda K., Katagiri M.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1986. V. 140. P. 530.
51. *Ohta M., Fujii S., Wada A. et al.* // J. Steroid Biochem. 1987. V. 26. P. 73–81.
52. *Suhara K., Fujimura Y., Shiroo M, Katagiri M.* // J. Biol. Chem. 1984. V. 259. P. 530.
53. *Tsubaki M., Morimoto K., Tomita S. et al.* // Biochem. Biophys. Acta 1995. V. 1259. P. 89.
54. *Tsubaki M., Matsumoto N., Tomita S. et al.* // *Biochem. Biophys. Acta*. 1998. V. 1390. P. 197.
55. *Onoda M., Hall P. F.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1982. V. 104. P. 454.
56. *Katagiri M., Suhara K., Shiroo M., Fujimura Y.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1982. V. 108. P. 37.
57. *Lee-Robichaud P., Akhtar M. E., Akhtar M.* // Biochem. J. 1998. V. 332. P. 293–296.
58. *Perrin A., Chambaz E. M., Defaye G.* // J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 1995. V. 54. P. 121.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 577.15.01 + 66.084

В. М. ШКУМАТОВ[1], С. Л. ОВСЯНКО[1], Ю. А. ЛЕСНИКОВИЧ[1], Е. А. ЧЕРНЯВСКИЙ[1],
И. Э. АДЗЕРИХО[2], А. П. МРОЧЕК[2]

АКУСТО-ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ТРОМБОЛИЗИС: ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА СТРЕПТОКИНАЗЫ И АВТОАКТИВАЦИЮ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ СЕРИНОВЫХ ПРОТЕИНАЗ

ВВЕДЕНИЕ

Развитие атеросклероза и атеротромбоза (острый тромбоз на фоне атеросклероза) является основной причиной таких грозных заболеваний, как острый инфаркт миокарда, ишемический инсульт, заболевания периферических сосудов. По данным ВОЗ, эти заболевания занимают до 45 % в общей структуре смертности наиболее развитых стран мира [1, 2]. В соответствии с этим разработка методов лечения сердечно-сосудистых заболеваний является действительно актуальной.

В последнее время для лечения острых тромботических окклюзий активно разрабатывается метод акусто-ферментативного тромболизиса, т. е. воздействие на тромб низкочастотного ультразвука (УЗ) на фоне опосредованного действия различных активаторов плазминогена [3–7]. Многочисленные данные экспериментальных исследований *in vitro* и *in vivo* свидетельствуют о высокой эффективности акусто-ферментативного тромболизиса. Более того, сочетание УЗ с тромболитическими препаратами позволяет снизить терапевтические дозы белковых активаторов без проигрыша во времени и эффективности лечения [8]. Вместе с тем было установлено, что совместное действие УЗ и стрептокиназы сопровождается активацией не только плазминовой, но и тромбиновой системы с последующим дефибринированием плазмы по механизму, близкому к развитию синдрома диссеминированного внутрисосудистого свертывания [9]. Роль данных изменений в развитии ретромбоза и рестеноза после успешной реперфузии известна [10, 11].

Следует отметить, что общепринятые в настоящий момент подходы в оценке состояния гемостаза не дают ответа на вопрос о молекулярных механизмах ультразвуковой активации ферментативного тромболизиса. Систематических исследований эффекта действия УЗ-обработки на отдельные, изолированные белки-ферменты коагуляции и фибринолиза не проводилось. Это в свою очередь делает

[1] Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (Минск).

[2] Белорусская медицинская академия последипломного образования (Минск).

эмпирическим и ограничивает выбор терапевтических препаратов до и после ферментативно-ультразвукового разрушения тромбов и стратегию их применения для предотвращения тромботических осложнений.

Поскольку процессы активации систем свертывания крови и фибринолиза осуществляются по механизму ограниченной протеолитической модификации белков-предшественников, мы исследовали влияние ультразвуковой обработки с использованием структурно-функциональных моделей активации перехода плазминогена в плазмин под действием УЗ-модифицированной стрептокиназы и автоактивации предшественников сериновых протеиназ – химотрипсиногена и трипсиногена на фоне действия УЗ-обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе была использована стрептокиназа (750 000 МЕ) производства ОАО «Белмедпрепараты» (Беларусь) по лицензии «Behringwerke AG» (Германия).

Источник ультразвука – генератор с регулируемой интенсивностью от 0 до 26,4 Вт/см^2. В тех случаях, когда это дополнительно не оговаривается, озвучивание проводилось при интенсивности УЗ 26,4 Вт/см^2. Кювета, содержащая озвучиваемые растворы белков в 0,05М калий-фосфатном буфере (pH 7,4), термостатировалась при 37 °С (при озвучивании температура повышалась не более чем на 0,5 °С).

Получение и активация смеси химотрипсиногена и трипсиногена. Гомогенат поджелудочной железы экстрагировали 0,125 М серной кислотой в течение 24 ч и центрифугировали при 15 000 · g 30 мин. Полученный супернатант подвергали фракционированию сухим сульфатом аммония и собирали фракцию, высажденную в диапазоне 40–70 % от насыщения. Осадок отделяли центрифугированием, растворяли в дистиллированной воде, диализовали против 0,001 М соляной кислоты в течение 24 ч и лиофильно высушивали. Содержание отдельных проферментов и минорных количеств активных протеаз в смеси проферментов оценивали по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и титрованием фенилметилсульфонилфторидом, поскольку низкое содержание химотрипсина маскируется при ВЭЖХ высоким содержанием трипсиногена. Активацию проферментов проводили при 37 °С в 0,01 М калий-фосфатном буфере (pH 7,4) в течение 5 ч (контроль) и на фоне непрерывной ультразвуковой обработки продолжительностью 5, 20 и 40 мин.

Ферментативную активность определяли при 37 °С с использованием белкового субстрата казеина, активность трипсина анализировали с хромогенным субстратом *N*-α-бензоил-DL-аргинин-*p*-анилидом [12].

Протеолиз стрептокиназы плазмином. Растворы стрептокиназы (16 мкМ) и плазминогена (8 мкМ) готовили в 0,1 М калий-фосфатном буфере (pH 7,4) в присутствии 0,15 М NaCl при 4 °С. 2 мл стрептокиназы подвергали воздействию ультразвука мощностью 26,4 Вт/см^2 в течение 45 мин при 37 °С, контрольные 2 мл стрептокиназы инкубировали 40 мин при 37 °С, затем к каждой порции стрептокиназы добавляли раствор плазминогена до соотношения плазминоген/стрептокиназа 1:40 и инкубировали при 37 °С, отбирая аликвоты для электрофоретического анализа через 1, 5, 15, 45, 90 и 180 мин.

59. Зак. 2459.

Высокоэффективную жидкостную хроматографию высокого давления проводили на хроматографе фирмы «Shimadzu» (Япония). В состав хроматографической системы входит: дегазирующее устройство GT-154; градиентный смеситель FCV-10AL; хроматографический насос LC-10AT; UV/VIS фотодиодный детектор SPD-M10A; системный контроллер SCL-10A («Shimadzu», Япония); инжектор («Rheodyne», США) с объемом петли 20 мкл. Использовали колонку (7,5 · 75 мм), содержащую силикагель с привитыми фенильными остатками, «TSK Phenyl-5PW» («LKB-Produkter AB», Швеция). Хроматография проводилась при следующих условиях: раствор А – 0,02 М калий-фосфатный буфер (pH 6,0) и 1,75 М $(NH_4)_2SO_4$ и раствор Б – 0,02 М калий-фосфатный буфер (pH 6,0). Обратный, экспоненциальный градиент раствора Б – в течение 23 мин, скорость протока 1 мл/мин, объем пробы – 20 мкл, λ – 280 нм. Условия хроматографии (форма градиента, интегрирование площадей пиков, скорость подачи элюента) задавали программным обеспечением Shimadzu – CLASS VP (Япония).

Гель-электрофорез в денатурирующих условиях проводили по методу, изложенному в работе [13], в 10 %-ном полиакриламидном геле. После проведения электрофореза гели помещали на 30 мин в 10 %-ную трихлоруксусную кислоту, затем отмывали следующей смесью: изопропанол, уксусная кислота, вода (1:2,5:7,5) и окрашивали 0,1 %-ным раствором кумасси голубого G-250 в 3,5 %-ном растворе $HClO_4$. Стандарты для электрофореза (фосфорилаза b 94 000 Да, альбумин из бычей сыворотки 67 000 Да, овальбумин 43 000 Да, карбоангидраза 30 000 Да, соевый ингибитор трипсина 20 000 Да, α-лактальбуминт 14 400 Да) – «Pharmacia Biotech», Швеция.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ИЗОЛИРОВАННУЮ СТРЕПТОКИНАЗУ

Бактериальная стрептокиназа (КФ 3.4.99.0) – белок, синтезируемый различными штаммами β-гемолитических бактерий *Streptococcus* [14–16]. Это одноцепочечный полипептид с молекулярной массой 47 кДа, лишенный цистеина и цистина, который образует с плазминогеном эквимолярный комплекс, катализирующий превращение плазминогена в плазмин [17–20]. Стрептокиназа или плазминоген по отдельности не обладают ферментативной активностью. Однако при их взаимодействии активный центр экспонируется в молекуле плазминогена без протеолитического расщепления. Образовавшийся комплекс плазминоген-стрептокиназа превращается в комплекс плазмин-стрептокиназа [21]. Оба комплекса могут действовать как активаторы плазминогена, катализируя гидролиз активирующей пептидной связи Arg^{560}–Val^{561} в других молекулах плазминогена [22]. Фибрин связывается с комплексом стрептокиназа-плазминоген или стрептокиназа-плазмин через Lys-связывающие участки этих комплексов.

Была исследована устойчивость препарата стрептокиназы к терапевтическим дозам ультразвуковых волн низкой частоты. Время УЗ-воздействия было выбрано в диапазоне от 5 до 60 мин. Контрольный образец подвергался тем же воздействиям, что и опытный, кроме УЗ-обработки.

В ходе ультразвуковой обработки через определенные промежутки времени отбирались пробы для анализа методом высокоэффективной гидрофобной жидко-

стной хроматографии в нативных условиях (рис. 1, *а*). Анализ полученных хроматограмм показал, что уменьшение содержания нативной стрептокиназы происходит прежде всего в результате необратимой денатурации белка. На это указывает появление дополнительных диффузных пиков незначительной интенсивности со временем удержания в пределах 15 и 26 мин и постепенное уменьшение площади основного пика (20,5 мин). Не исключена также деградация нативной молекулы стрептокиназы по механизму исчерпывающего протеолиза, на что указывает резкое возрастание содержания низкомолекулярных пептидов, фиксируемых в пределах 3–5 мин. По результатам хроматографического анализа была построена зависимость концентрации белка от времени непрерывного УЗ-воздействия (рис. 1, *б*). Установлено, что концентрация нативной стрептокиназы в течение первых 5–10 мин УЗ-обработки практически не изменялась. Время непрерывной УЗ-обработки для полуинактивации стрептокиназы составляет около 20 мин. Агрегация стрептокиназы может быть связана с дестабилизацией нативной конформации белка. Необратимое разворачивание этого белка наблюдается в диапазоне температур 53–63 °С и при значениях pH среды ниже 4,4 и выше 10,4 [23]. Депротонирование остатков His, Lys и Tyr при высоких значениях pH и протонирование Asp и Glu в области низких pH ведет к повышению гидрофобности молекулы стрептокиназы и необратимой агрегации.

С помощью гель-электрофореза была исследована динамика изменения полипептидных фрагментов при автоактивации каталитического количества плазминогена в плазмин и протеолизе им нативной стрептокиназы и стрептокиназы, подвергнутой непрерывной обработке УЗ в течение 45 мин.

Через 15 мин после смешения плазминогена и нативной стрептокиназы обнаруживаются полосы тяжелой (60 кДа) и легкой цепей плазмина (25 кДа), образующихся в результате расщепления активационной связи Arg^{560}–Val^{561} (рис. 2, *а*). Одновременно с этим нативная стрептокиназа (47 кДа) превращается в форму с

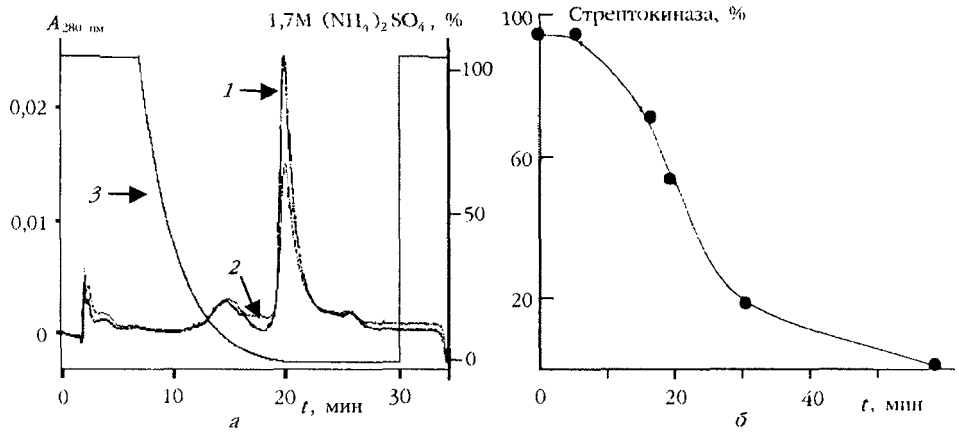


Рис. 1. Данные о влиянии низкочастотного ультразвука на раствор препарата стрептокиназы, полученные методом высокоэффективной жидкостной хроматографии гидрофобных взаимодействий: *а* – профиль элюции стрептокиназы обратным градиентом сульфата аммония (*1* – нативная стрептокиназа; *2* – стрептокиназа, подвергнутая действию ультразвука в течение 20 мин, *3* – градиент сульфата аммония); *б* – график зависимости содержания стрептокиназы от времени воздействия ультразвука

молекулярной массой 40 кДа. Эти полипептидные фрагменты остаются практически без изменений в процессе инкубации при 37 °С в течение 3 ч. Характер процесса активации плазминогена стрептокиназой, модифицированной действием УЗ (рис. 2, *б*), отличался от приведенного выше. На первых этапах (до 15 мин) происходила активация плазмина. При этом две формы стрептокиназы (47 и 43 кДа, см. рис. 2, *б*) превращались в полипептид с молекулярной массой 40 кДа. Сумма молярных количеств фрагмента 47 кДа (нативная стрептокиназа) и 43 кДа после 15 мин протеолиза была меньше 1,0, что также говорит о частичной деградации этих форм стрептокиназы до более мелких фрагментов (38, 30, 26, 21, 18, 16 и 14 кДа). В контрольном опыте таких низкомолекулярных фрагментов не наблюдалось. Это может свидетельствовать о том, что ультразвук: 1) дестабилизирует нативную конформацию фермента с последующей необратимой агрегацией; 2) модифицирует аминокислотные остатки кислородсодержащими радикалами, образующимися при пробое кавитационной полости; 3) локальное повышение температуры при захлопывании кавитационных полостей приводит к термической денатурации молекулы, при этом плазмин может протеолитически модифицировать стрептокиназу в развернутой конформации не только в обычных точках гидролиза, но и в некоторых других точках, ставших доступными участками полипептидной цепи.

Возможность агрегации стрептокиназы показана в экспериментах по ВЭЖХ образцов белка, подвергнутого УЗ-обработке. Факторы 2) и 3) приводят к ковалентной модификации стрептокиназы, что выражается в образовании формы с молекулярной массой 43 кДа по данным гель-электрофореза в денатурирующих условиях. Локальное повышение температуры может также приводить к разворачиванию нативной конформации, агрегации и протеолитической модификации плазмином. Вместе с тем известно, что каталитических количеств стрептокиназы (соотношение стрептокиназа/плазминоген 1: 500) достаточно для эффективного образования плазмина. Протеолитически модифицированные образцы стрептокиназы также обладают потенциальной плазминоген-активаторной функцией. Поэтому в результате

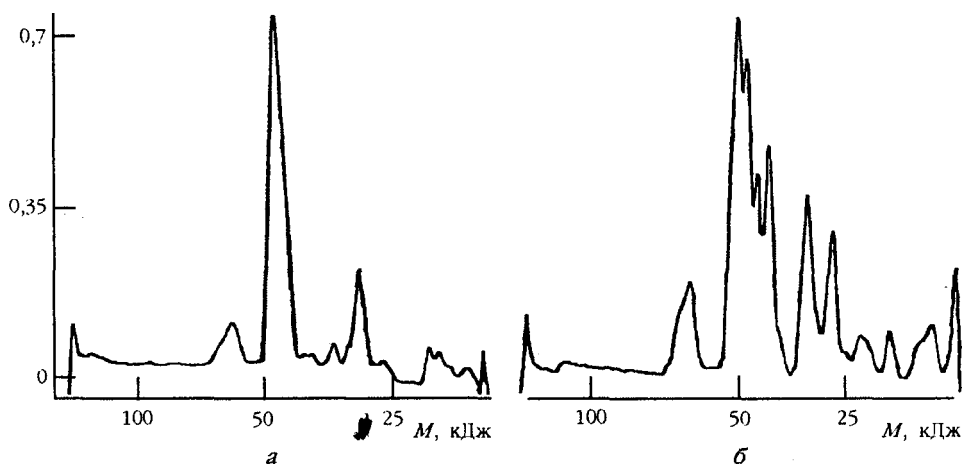


Рис. 2. Электрофореграммы, иллюстрирующие эффект ультразвуковой обработки стрептокиназы при ее протеолизе плазминогеном (37 °С в течение 15 мин): *а* – нативная стрептокиназа с плазминогеном; *б* – протеолиз стрептокиназы, обработанной ультразвуком 45 мин

УЗ-обработки стрептокиназы мы не обнаружили принципиальных отличий в кинетике образования плазмина.

Ранее установлено, что протеолитически модифицированные формы стрептокиназы (36 и 25,7 кДа), полученные в результате протеолиза плазмином, могут активировать плазминоген человека [24, 25]. Фрагмент стрептокиназы с молекулярной массой 17 кДа (Val^{143}–Arg^{289}), полученный в результате реакции с иммобилизованным на сефарозе плазминогеном (плазмином), является наименьшим фрагментом стрептокиназы, способным связываться с плазминогеном [26]. Фрагмент стрептокиназы (Ser^{60}–Lys^{333}) существен для проявления минимальной активаторной активности, а NH_2-концевой 59-членный пептид важен для придания молекуле белка конформации, необходимой для проявления полной активаторной функции [27]. Генно-инженерными методами были получены различные полипептидные фрагменты стрептокиназы, структурно-функциональный анализ которых позволил определить функции пяти участков (областей) молекулы нативной стрептокиназы при взаимодействии с плазминогеном: 1) Ile^{1}–Lys^{59}; 2) Ser^{60}–Asn^{90}; 3) Val^{158}–Arg^{219}; 4) Tyr^{252}–Ala^{316}; 5) Ser^{317}–Ala^{378}. Участок 1 важен для стабилизации конформации молекулы стрептокиназы, а участок 2 существен для активации плазминогена. Участок 3 необходим для индукции конформационных переходов плазминогена с экспонированием каталитического центра без расщепления активационной пептидной связи. Области 3 и 4 обеспечивают превращение плазминогена в плазмин в составе эквимолярного комплекса плазминогена со стрептокиназой. Координация областей 2, 3, 4 и 5 существенна для наиболее эффективного выполнения активаторной функции стрептокиназы [28, 29].

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОЦЕСС АКТИВАЦИИ ХИМОТРИПСИНОГЕНА И ТРИПСИНОГЕНА

В качестве объекта исследования использовали смесь неактивированных сериновых протеаз – химотрипсиногена и трипсиногена, полученную в лаборатории Научно-исследовательского института физико-химических проблем сульфатаммонийным фракционированием экстракта из поджелудочной железы крупного рогатого скота [30]. Активация этих проферментов может служить моделью для исследования влияния УЗ на процесс активации плазминогена под действием стрептокиназы или на процесс автоактивации компонентов тромбиновой системы свертывания крови. Влияние УЗ-обработки оценивали по общей протеолитической активности и молярным выходам соответствующих полипептидных и низкомолекулярных продуктов методом ВЭЖХ. В опытах применяли время непрерывного УЗ-воздействия – 5, 20 и 40 мин. Контроль – смесь проферментов без предварительной УЗ-обработки. Концентрация проферментов – 22,3 мкМ химотрипсиноген, 20,4 мкМ трипсиноген. Температура УЗ-обработки и активации проферментов 37 °С. На рис. 3 представлено изменение протеолитической активности во времени в процессе активации проферментов.

На данной кривой можно выделить три участка: экспоненциальный (0–τ_1), участок прямо пропорционального повышения активности (τ_1–τ_2), участок стационарной активности и ингибирования ($> \tau_2$). Анализ кривых зависимостей протеолитической активности от времени показал, что УЗ-обработка независимо от ее продолжительности приводит в выраженному увеличению экспоненциальной фазы: для контроля – 90 мин, для опытных образцов – 120 мин.

60. Зак. 2459.

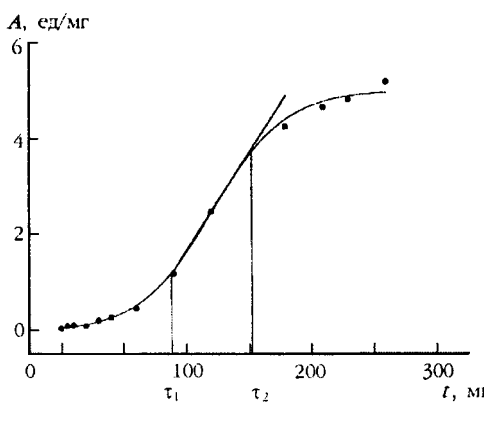


Рис. 3. Зависимость протеолитической активности от времени в процессе автоактивации смеси проферментов. 0–τ_1 – экспоненциальный участок; τ_1–τ_2 – прямо пропорциональный участок

В таблице приведены данные по величине и значениям констант скорости для экпоненциальной фазы и линейного участка. Из этих данных следует, что экспоненциальный участок для образцов, подвергнутых действию УЗ, увеличивается независимо от времени его непрерывного воздействия и составляет 120 мин, а значения τ_2 возрастают от 150 мин (контроль) до 210–230 мин. Значения констант скорости для обеих фаз уменьшались примерно в 2 раза независимо от продолжительности УЗ-воздействия. Все кривые имеют сигмоидальный характер, свидетельствующий об автокаталитическом характере процесса активации, хотя не полностью описываются этой моделью вследствие глубокой деградации части активированных ферментов. Увеличение экспоненциального участка, уменьшение значений k_1 и k_2 при УЗ-воздействии позволяет предположить, что в системе автоактивации проферментов имеется одна из форм ферментов, чувствительная к действию ультразвука. Протеолитическая активность соответствует скорости гидролиза казеина и при экспериментальных условиях, когда $[S]_0 >> [E]_0$, начальная скорость реакции $v = k_{кат} \cdot [E]_0$. Для того чтобы выяснить, какой из параметров, $[E]_0$ или k меняется при воздействии УЗ, нами параллельно с относительной ферментативной активностью озвученных растворов проферментов была определена динамика изменения содержания всех белков методом ВЭЖХ, позволяющим контролировать изменение концентрации химотрипсиногена, трипсиногена, химотрипсина, трипсина и низкомолекулярных продуктов активации и автолиза в процессе активации [30]. На рис. 4 приведены хроматограммы исходной смеси проферментов; через 60 мин активации для контроля (без УЗ–обработки) и предварительной 5- и 20-минутной обработки УЗ. В отличие от контрольного эксперимента (данные не приведены), на хроматограммах (рис. 4, *б–г*) отсутствует трипсин. Интегрирование пиков на хроматограммах позволило определить относительное молярное содержание различных белков в процессе активации. Экспоненциальные участки кинетики активации проферментов обусловлены прежде всего накоплением химотрипсина. Максимальные выходы химотрипсина дос-

Кинетические параметры процесса автоактивации смеси проферментов

УЗ-воздействие, мин	A_{max}, ед/мг	τ_1, мин	k_1* Ед/(мг·мин)	τ_2, мин	k_2** мин$^{-1}$
0	5,3	90	0,029	150	0,044
5	3,8	120	0,015	230	0,017
20	4,9	120	0,018	210	0,022
40	3,9	120	0,015	210	0,020

* k_1 – константа скорости для экспоненциального участка кинетической кривой.
** k_2 – константа скорости для прямо пропорционального участка кинетической кривой.

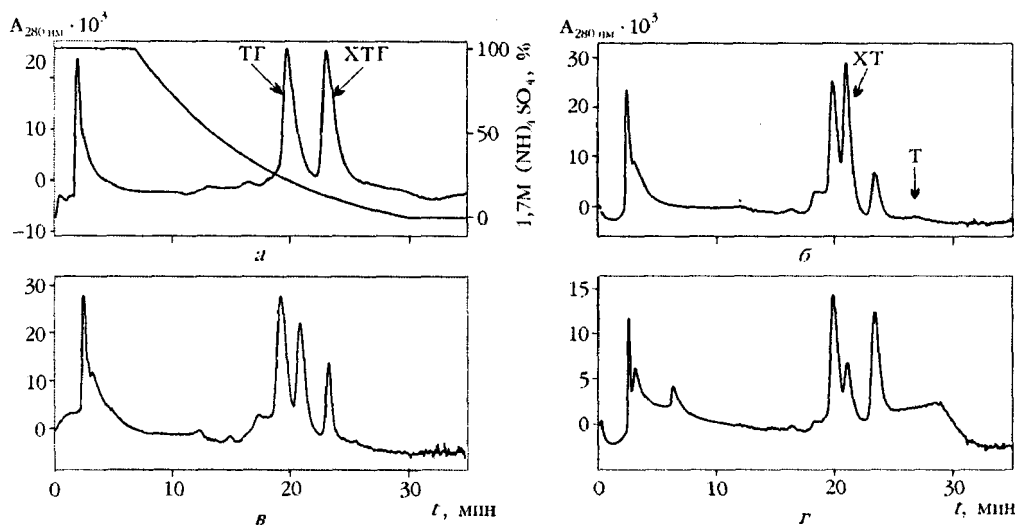


Рис. 4. ВЭЖХ хроматограммы исходной смеси проферментов (*а*) и через 60 мин активации без УЗ-воздействия (*б*), непрерывного УЗ-воздействия в течение 5 мин (*в*) и 20 мин (*г*). ТГ – трипсиноген, ХТГ – химотрипсиноген, ХТ – химотрипсин, Т – трипсин

тигали 70–80 % через 300 мин активации. Воздействие УЗ приводило к замедлению скорости перехода химотрипсиногена в химотрипсин: эквимолярность этих белков наблюдалась при 80 мин активации для контроля и при 110–120 мин активации на фоне 5- и 40-минутной непрерывной УЗ-обработки. В ходе активации наблюдалось уменьшение концентрации трипсиногена без стехиометрического образования трипсина.

Учитывая, что в препарате проферментов обычно содержится 0,5–1,0 % трипсина и химотрипсина (за счет чего и возможна активация химотрипсиногена путем трипсинолиза и автокатализа с выщеплением двух дипептидов из молекулы профермента, а активация трипсиногена с отщеплением N-концевого гексапептида – автокатализом), отсутствие выраженных пиков трипсина свидетельствует, что этот белок является наиболее чувствительным к УЗ-обработке и его инактивация обусловливает увеличение продолжительности экспоненциальной фазы. Отклонение сигмоидальных кривых на рис. 3 от теоретического процесса автоактивации обусловлено, прежде всего, протеолитической атакой химотрипсина на инактивированный УЗ трипсин и автолизом самого химотрипсина, о чем свидетельствует возрастание доли низкомолекулярных продуктов.

Учитывая большое структурное сходство активных центров и механизмов действия трипсина и плазмина, можно предположить, что при локальном воздействии ультразвука происходит инактивация присутствующего в районе тромба плазмина и для последующего успешного тромболизиса необходимо время для активации стрептокиназой перехода новых молекул плазминогена в плазмин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Непрерывное воздействие УЗ в течение 10 мин не вызывает изменения структурно-функциональных свойств молекулы стрептокиназы. Увеличение времени

непрерывной УЗ-обработки (10–60 мин) сопровождается нарушением структурной организации стрептокиназы и необратимой агрегацией части белка. Модифицированная ультразвуком стрептокиназа способствует автоактивации плазминогена. Одновременно в молекуле стрептокиназы появляются дополнительные участки, доступные для протеолитического щепления плазмином. При автоактивации эквимолярной смеси химотрипсиногена и трипсиногена на фоне УЗ-обработки обнаружено увеличение экспоненциальной фазы и снижение скорости процесса активации зимогенов. Из четырех белков (химотрипсиногена, трипсиногена, химотрипсина и трипсина), участвующих в протеолитической автоактивации, наиболее чувствительным к действию УЗ является трипсин.

ЛИТЕРАТУРА

1. World Health Organization. World Health Statistics Annual. 1995. Geneva, 1996. B800–B818.
2. World Health Organization. The World Health Report: conquering, suffering, enriching humanity. Geneva, 1997.
3. *Mrochek A. G., Adzerikho I. E., Tarakanov Y. P., Kozmidiadi O. A.* // Eur. Heart J. 1999. № 20. P. 134.
4. *Suchkova V. N., Baggs R. B., Francis C. W.* // Circulation. 2000. V. 101, № 19. P. 2296.
5. *Адзерихо И. Э., Мрочек А. Г., Дмитриев В. В., Кулак А. И.* // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43, № 3. С. 14.
6. *Behrens S., Daffershofer M., Spiegel D., Hennerici M.* // Ultrasound Med. Biol. 1999. V. 25, № 2. P. 269.
7. *Nilsson A. M., Odselius R., Roijer A., Olsson S. B.* // Ultrasound Med. Biol. 1995. V. 21, № 6. P. 833.
8. *Lauer C. G., Burge R., Tang D. B. et al.* // Circulation. 1992. Oct. V. 86, № 4. P. 1257.
9. *Mrochek A. G., Adzerikho I. E., Dmitriev V. V.* // Hospitalis. 1997. № 67. P. 7.
10. *Lee P. C., Gibbons G. H., Dzau V. J. Coron.* // Arter. Dis. 1993. № 4. P. 254.
11. *Nikol S., Huehns T. Y., Hoffling B.* // Atherosclerosis. 1996. V. 123. P. 17.
12. *Guyonnet V., Tluscik F., Long P. L. et al.* // J. Chrom.1999. V. 852. P. 217.
13. *Weber K., Osborn N.* // J. Biol. Chem. 1969. V. 244. P. 4406.
14. *Tillet W. S., Garner R .L.* // J. Exp. Med. 1933. № 58. P. 485.
15. *Jackson K. W., Tang J.* // Biochemistry. 1982. № 21. P. 6620.
16. *Wulf R. J., Mertz E. T.* // Can. J. Biochem. 1969. № 47. P. 927.
17. *Ling C. M., Summaria L., Robbins K. C.* // J. Biol. Chem. 1965. V. 240. P. 4213.
18. *Reddy K. N. N., Markus G.* // J. Biol. Chem. 1972. V. 247. P. 1683.
19. *Schick L. A., Castellino F. J.* // Biochemistry. 1973. № 12. P. 4315.
20. *Bajaj S. P., Castellino F. J.* // J. Biol. Chem. 1977. V. 252. P. 492.
21. *Summaria L., Wohl R.C., Boreisha I. G., Robbins K. C.* // Biochemistry. 1982. № 21. P. 2056.
22. *Reddy K. N. N.* // Enzyme. 1988. № 40. P. 79.
23. *Radek J. T., Castellino F. J.* // J. Biol. Chem. 1989. V. 264. P. 9915.
24. *Siefring C. E. Jr., Castellino F. J.* // J. Biol. Chem. 1976. V. 251. P. 3913.
25. *Reddy K. N. N., Kline D.L.* // Thromb. Res. 1976. № 9. P. 407.
26. *Rodrigues P., Fuentes D., Munoz E. et al.* // Fibrinolysis. 1994. № 8. P. 276.
27. *Shi G. Y., Chang B. I., Chen S. M. et al.* // Biochem. J. 1994. V. 304. P. 235.
28. *Young K. C., Shi G. Y., Chang Y. F. et al.* // J. Biol. Chem. 1995. V. 270. P. 29601.
29. *Young K. C., Shi G. Y., Wu D. H. et al.* // J. Biol. Chem. 1998. V. 273. P. 3110.
30. *Шкуматов В. М., Овсянко С. Л., Рудой А. Л. и др.* // Изв. НАН Беларуси. 2000. № 2. С. 30.

ХІМІЯ ПАЛІМЕРАЎ

Выбранныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.64

Ф. Н. КАПУЦКИЙ, В. П. МАРДЫКИН, С. В. КОСТЮК, Л. В. ГАПОНИК

ЖИВАЯ КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

ВВЕДЕНИЕ

Живая полимеризация представляет собой такой вид полимеризации, при котором протекает только инициирование и рост цепи, а ограничение роста цепи отсутствует. Долгое время считалось, что живая катионная полимеризация не может быть реализована из-за высокой активности карбкатионов, склонных, наряду с ростом цепи, к необратимому обрыву и передаче цепи.

В 1982 г. Кеннеди с сотрудниками сделали сообщение о так называемой квазиживой катионной полимеризации [1, 2]. Необратимый обрыв цепи в квазиживой полимеризации отсутствует, а для устранения передачи цепи на мономер в ходе всего процесса поддерживается низкая концентрация мономера. Была высказана гипотеза о существовании обратимого обрыва цепи (равновесия между активными и «спящими» центрами полимеризации) в системах, в которых имеет место линейная зависимость молекулярной массы полимера от его выхода. Так, по квазиживому механизму были получены полимеры на основе стирола (St), пара-третбутилстирола [3] и изобутилена (IB) [4]. В том же году Савамото сообщил о квазиживой полимеризации изобутилвинилового (IBVE) и метилвинилового эфиров (MVE) [5, 6]. При полимеризации указанных мономеров наблюдается линейная зависимость M_n от конверсии мономера и довольно широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера (M_w/M_n = 1,7–5). С тех пор для таких систем стали применять термин квазиживая полимеризация, т. к. при квазиживом механизме не соблюдаются все признаки, характерные для процесса живой полимеризации.

Впервые живая катионная полимеризация была реализована в 1984 г. на примере IBVE [7]. В 1986–87 гг. появились работы по живой полимеризации изобутилена [8, 9]. Вследствие недостатка электронной плотности на двойной связи в молекуле стирола, при его катионной полимеризации образуются малостабильные карбкатионы, склонные к участию в побочных реакциях (передачи, обрыва цепи, внутри- и межмолекулярного алкилирования). По этой причине первое сообщение о возможности живой катионной полимеризации стирола относится к 1988 г. [10], а реализована она значительно позже [11, 12].

Разработка экспериментальной техники и интерпретация механизма живой полимеризации открыли новые возможности развития теории и практики катионной полимеризации [13–28]. Этот тип полимеризации позволяет регулировать

ее скорость, молекулярно-массовое распределение, получать привитые и блоксополимеры, полимеры с различными функциональными группами на концах цепи, макромономеры, терполимеры, в том числе звездообразные [7, 29–50]. Полимеры, получаемые по живому механизму, представляют интерес для специальных областей науки и техники. Из-за трудностей отделения блоксополимеров от соответствующих гомополимеров синтез блоксополимеров методом живой полимеризации – наиболее эффективный и управляемый процесс, так как он, в отличие от других методов полимеризации, позволяет получать продукт, практически свободный от примесей гомополимеров. При живой полимеризации можно получать блоксополимеры нового типа. Такие материалы при определенной величине блоков двух соответствующих мономеров в интервале температуры ниже температуры стеклования стеклообразного блока, но выше $T_{\text{стеклования}}$ эластического блока, характеризуются высокими механическими показателями вулканизированных каучуков.

По современным представлениям живая катионная полимеризация реализуется в следующих условиях [51]:

1) инициирование должно быть спонтанным, мгновенным; без индукционного периода, его эффективность близка к 100 %;

2) реакции обрыва и передачи цепи отсутствуют;

3) M_n полимера контролируется отношеним концентрации мономера к концентрации инициатора;

4) скорость инициирования должна быть больше или равной скорости роста.

Признаки живой катионной полимеризации:

· порядок реакции по концентрации мономера первый, что свидетельствует о постоянной концентрации активных центров;

· линейное увеличение M_n полимера с ростом конверсии мономера;

· увеличение M_n с введением новой порции мономера;

· узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n < 2$).

Указанные условия реализуются подбором соответствующих (подходящих к данному мономеру) инициирующих систем (инициатор–соинициатор), проведением процесса в инертных растворителях с оптимальным значением диэлектрической проницаемости (галоидуглеводороды или их смеси с насыщенными алканами или циклоалканами) при низких (отрицательных) температурах. При этом используют специальные приемы введения мономера в реакционную систему IMA (incremental monomer addition)- и AMI (all monomer in)-техника [8]. Одним из обязательных требований для достижения живого механизма полимеризации является максимально возможное удаление следов влаги из реакционного объема (~ до 10^{-4} моль·л$^{-1}$). Для этого при очистке и подготовке жидких компонентов применяют активные осушители (гидрид кальция, P_2O_5 и т. п.).

К настоящему времени в области живой катионной полимеризации накоплено огромное количество данных, нуждающихся в систематизации и критическом анализе. В данном обзоре впервые сделана попытка обобщить и проанализировать имеющийся материал по живой полимеризации стирола и его производных до 2000 г. Начало исследований процесса живой полимеризации авторами данной работы относится к середине 90-х гг. и обусловлено большим теоретическим и

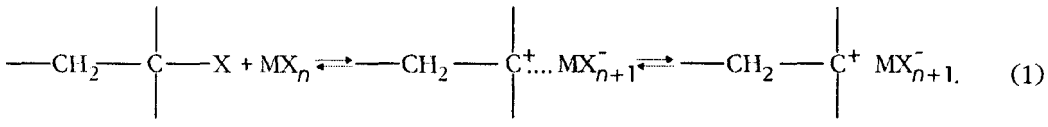
практическим интересом, связанным с возможностью реализации целенаправленного синтеза полимеров различного строения, обладающих комплексом ценных физико-химических свойств.

1. МЕХАНИЗМ ЖИВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

1.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Процесс живой полимеризации представляется следующим образом [52]: так как растущий карбкатион не способен к реакции квадратичного обрыва цепей, то в отсутствие активных примесей, взаимодействующих с полимерными катионами по линейному механизму, катионный процесс протекает как безобрывный. В этом случае время жизни растущих цепей превышает время полного полимерного превращения ($\tau_ж >> t$). При этом полимерные катионы остаются живыми не только в ходе полимеризационного процесса, но и после его завершения, т. е. после полного израсходования мономера. При введении нового количества того же мономера или другого, активного при тех же условиях в катионной полимеризации, процесс возобновляется. Стадия инициирования проходит за более короткий период, чем полное превращение мономера. Из условия $\tau_{ин} << t$ следует, что все растущие карбкатионные цепи возникают практически одновременно и растут синхронно в ходе полимеризации: их рост приостанавливается после расхода мономера или введения дезактиватора, приводящего к одновременному необратимому обрыву всех активных цепей. Это обусловливает линейную зависимость M_n от конверсии мономера и последовательное сужение ММР, стремящееся к единице.

Как было указано выше, одним из основных отличий живой катионной полимеризации от классической является существование обратимого обрыва цепи, т. е. равновесия между «спящими» и активными центрами полимеризации:



$$—CH_2—\underset{|}{\overset{|}{C}}—X + MX_n \rightleftharpoons —CH_2—\underset{|}{\overset{|}{C^+}}\ldots MX_{n+1}^- \rightleftharpoons —CH_2—\underset{|}{\overset{|}{C^+}}\ MX_{n+1}^- \qquad (1)$$

В случае живой полимеризации это равновесие сдвинуто влево, т.е. в сторону образования «спящих» центров, что подтверждается спектроскопическими исследованиями [53, 54]. В пользу существования обратимого обрыва цепи следует отнести и тот факт, что при проведении реакции живой полимеризации с инициирующей системой кумилацетат (CumOAc), 2,4,4-триметилпентил-2-ацетат (TMPOAc)/BCl_3 в растворе CH_3Cl, CH_2Cl_2, C_2H_5Cl и их смеси с н-гексаном при $-10 \div -50$ °C было установлено, что независимо от способа дезактивации растущих частиц (нагревание, введение аминов, спиртов и др.) во всех случаях концевой группой является C–Cl [8].

В работе [12] отмечается, что живая полимеризация протекает с участием слабодиссоциированных ионных пар, в то время как на диссоцированных ионных парах протекает обычная катионная полимеризация с передачей цепи на мономер

(transfer dominated polymerization в англоязычной литературе). Для подавления последних вводят специальные добавки – ионные соли, электронодонорные соединения и/или применяют малополярные растворители. В катионных системах рост на ионных парах и свободных ионах протекает с одинаковой скоростью (значения констант скорости роста свободных ионов и ионных пар находятся в области диффузионного контроля), но время жизни этих частиц сильно отличается. Так, при полимеризации стирола на системе 1-хлор-1-фенилэтан/$SnCl_4$/nBu_4NCl установлено, что за время существования ионной пары, образовавшейся при ионизации «спящего» центра, к ней успевает присоединиться только одна молекула мономера. Это позволяет контролировать стадию роста цепи (соответственно величину M_n полимера) и обусловливает узкое ММР. В этой же системе, но в отсутствии n-Bu_4NCl, за один акт ионизации свободный ион присоединяет до 1000 молекул мономера, что приводит к неконтролируемому росту цепи [55].

Здесь же отмечается, что для протекания живой полимеризации существенное значение имеет скорость обмена между «спящими» и активными центрами полимеризации, так как она определяет ширину ММР. Чем больше эта скорость, тем уже ММР синтезируемых продуктов.

Раньше считалось [9, 56], что живая катионная полимеризация в некоторых системах (кумилметиловый эфир/BCl_3, 2,4,4-триметилпентил-2-ацетат/$TiCl_4$) протекает, как и псевдокатионная, путем включения мономера по связи C-O. Однако последующие исследования показали, что этот процесс протекает по ионному механизму [57–59]. Кроме того, недавно было установлено, что так называемая псевдокатионная полимеризация протекает также по ионному механизму [60, 61].

Как уже отмечалось, для реализации живой полимеризации часто необходимо применять специальные добавки, влияние которых на процесс полимеризации рассмотрим далее.

1.2. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Часто введением некоторых солей (Bu_4NX, Ph_3CX, где X = Cl, Br, I, OAc) в систему, инициирующую получение неживого полимера, можно достичь живой полимеризации [9, 12, 19, 44, 45, 62–66]. Эффект, вызываемый действием соли, состоит в том, что происходит смещение равновесия между ионами, ионными парами и ковалентными центрами в сторону последних (см. схему (1)). Так как время жизни свободных ионов и ионных пар различно, то различны и M_n, а в соответствии с этим наблюдаемое ММР может быть широким или даже бимодальным. При подавлении свободных ионов, имеющих большее время жизни по сравнению с ионной парой, ММР полимера становится унимодальным, уменьшается и общая скорость полимеризации. Кроме того, уменьшение доли свободных ионов (их подавление) приводит к указанным эффектам независимо от скорости роста и потому, что бимолекулярная рекомбинация свободных ионов с возникновением ионной пары менее вероятна по сравнению с мономолекулярным превращением ее в ковалентный центр. Уменьшение общей скорости полимеризации обеспечивает больший обмен между «спящими» центрами и ионными парами в ходе роста цепей, что также приводит к сужению ММР. В то же время благодаря

Таблица 1

Влияние различных добавок на величину молекулярной массы и ММР

Добавка		$M_n \cdot 10^{-3}$		M_w/M_n
природа	количество, моль	расчетное	экспериментальное	
нет		16,6	26,0	4,9
Bu_4NCl	$8 \cdot 10^{-3}$	16,6	13,5	2,4
Bu_4NTiCl_5	$8 \cdot 10^{-3}$	16,6	14,5	2,4
DMSO	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	16,6	15,5	3,1

Кумилхлорид (0,43 моль·л$^{-1}$) – $TiCl_4$($2 \cdot 10^{-2}$ моль·л$^{-1}$), –40 °С.

уменьшению соотношения скорость роста/скорость инициирования в присутствии соли достигается более полное инициирование (эффективность инициирования стремится к 100 %). Спектроскопические исследования систем 1-хлор-1-фенилэтан и аддукт HCl с IBVE/$SnCl_4$/Bu_4NCl показали [54, 55], что влияние соли заключается во взаимодействии ее с кислотой Льюиса. Это приводит к образованию более слабой кислоты – $SnCl_5^-$, которая вызывает меньшую ионизацию связи C–Cl растущего центра, что смещает равновесие (1) в сторону образования «спящих» центров.

Полимер, получаемый с инициирующей системой кумилхлорид/$TiCl_4$ в присутствии добавок тетра-н-бутиламмоний хлорида и тетра-н-бутиламмонийпентахлортитаната (n-Bu_4NCl и n-Bu_4NTiCl_5), имеет меньшую величину M_n (по сравнению с расчетной), чем в случае отсутствия соли, почти совпадающую с рассчитанной для живой полимеризации. Кроме того, и отношение M_w/M_n значительно меньше по сравнению с процессом без добавки соли (см. табл. 1) [63].

Следует отметить, что эффект влияния соли проявляется только в случае присутствия в системе активных центров различной природы (свободных ионов и ионных пар). Так, в статье [42] показано, что при полимеризации изобутилена в смеси гексана с метилхлоридом добавка соли не влияет на M_n и ММР полимера. Действие ее в этом случае связывают только с уменьшением эффективной концентрации кислоты Льюиса.

1.3. РОЛЬ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОТОННЫХ ЛОВУШЕК

Электронодоноры (ED), специально добавляемые в систему или образующиеся в ней непосредственно в ходе реакции, способствуют протеканию живой полимеризации [8, 9, 13, 14, 43, 57, 63, 67–75]. Наличие таких компонентов в полимеризационной системе приводит к снижению скорости полимеризации, подавлению неконтролируемого инициирования (инициирования примесями протонодонорных соединений) и побочных реакций, а также к сужению ММР.

Согласно данным табл. 2, среди применяемых электронодоноров только диметилсульфоксид (DMSO) дает ожидаемую M_n и узкое ММР. 2,6-Ди-трет-бутил-4-метилпиридин не влияет на M_n, а лишь незначительно сужает ММР. Это свидетельствует об ограниченном числе ED, которые могут быть использованы для реализации процесса живой полимеризации индена.

В настоящее время существует несколько концепций о роли ED в живой полимеризации [14].

Таблица 2

Влияние электронодоноров на Mn и ММР при полимеризации индена

№	Электронодонор		$M_n \cdot 10^{-3}$		M_w/M_n
	природа	концентрация, моль·л$^{-1}\cdot 10^{3}$	расчетное	экспериментальное	
1	Без	0	8,3	13,2	4,8
2	Диметилсульфоксид	2,5	8,3	8,6	3,1
3	Диметилформамид	2,5	8,3	15,7	3,1
4	Диметилформамид	7,0	8,3	5,3	3,3
5	Диметилацетамид	2,5	8,3	10,8	3,3
6	Этилацетат	2,5	8,3	13,2	5,0
7	2,4-пентадион	2.5	8,3	9,0	4,3
8	2,5-ди-трет-бутил-4-метилпиридин	0,1	8,3	13,5	3,9
9	2,5-ди-трет-бутил-4-метилпиридин	0,5	8,3	13,8	3,2

[M] = 0,215 моль·л$^{-1}$, [$TiCl_4$] = $2\cdot10^{-2}$ моль·л$^{-1}$, [CumCl] = $3\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$, -40 °C, CH_2Cl_2

1. *Стабилизация активных центров полимеризации электронодонорами.* Этот механизм предложил Кашас [57]. Механизм основан на непосредственном взаимодействии ED с растущими центрами. Это приводит как к уменьшению общей скорости полимеризации, так и к подавлению возможных побочных реакций. Причем ED взаимодействуют сильнее со свободными ионами как с более активными электрофильными частицами, по сравнению с менее электрофильными ионными парами. Следовательно, растущие центры нивелируются по своей активности, что способствует сужению ММР. Однако присутствие в полимеризационных системах сильных ED в свободном состоянии маловероятно. Вероятней нахождение их в виде комплекса с кислотой Льюиса. Поэтому был предложен и другой механизм влияния ED на процесс полимеризации.

2. *Стабилизация активных центров комплексом кислоты Льюиса с ED.*

Согласно данному механизму [14], ED взаимодействует с кислотой Льюиса, уменьшая при этом ее акцепторную способность. Образующаяся более слабая кислота за счет меньшей ионизации связи C–Cl способствует смещению равновесия (1) влево. С другой стороны, комплекс кислоты Льюиса с ED может взаимодействовать с растущими центрами, что подавляет возможные побочные процессы и способствует протеканию живой полимеризации.

3. *Участие ED в устранении инициирования протогенными примесями.* Фауст [76] считает, что единственная или, по крайней мере, основная функция ED – устранение инициирования протонодонорными соединениями, как в случае применения классических ловушек протонов 2,6-ди-трет-бутилпиридина (DTBP), 2,4,6-три-трет-бутилпиридина (TTBP) и других. Протонные ловушки не реагируют с кислотами Льюиса и растущими центрами, а только с протонами, образующимися при реакции кислоты Льюиса с примесями протонодонорных соединений [77]. Однако в некоторых работах сообщается о взаимодействии протонных ловушек как с кислотами Льюиса, так и с активными центрами полимеризации [78, 79]. Недавно было показано [80], что отщепление протона в β-положении по отношению к атому углерода растущего центра является результатом присутствия в DTBP примесей монозамещенного пиридина.

Применение протонных ловушек оказалось эффективным для объяснения механизма живой полимеризации в некоторых системах, в том числе для отличия протонного и непротонного инициирования [81–83]. Так, в случае полимеризации изобутилена с BCl_3 (без введения инициатора), использование DTBP позволяет заключить, что инициирование осуществляется только галогенборированием [84, 85].

2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

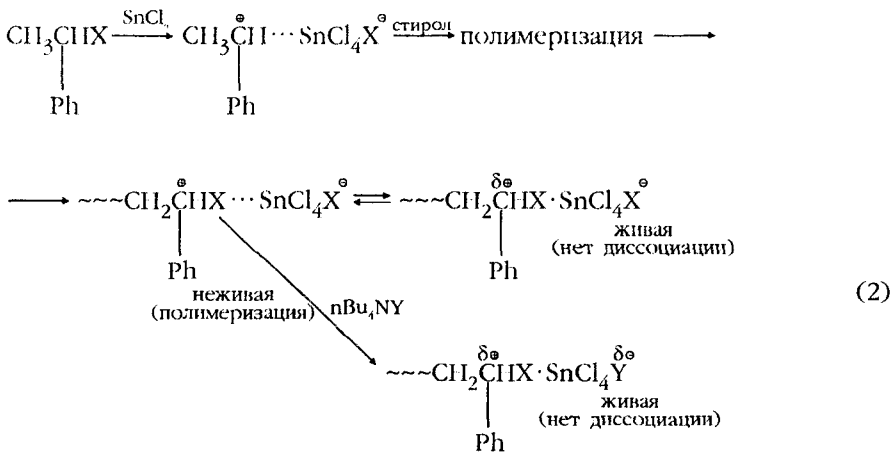
2.1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА

Возможность реализации живой полимеризации стирола была показана на системе 1-ацетил-1-пара-метилфенилэтан /BCl_3 при –30 °С. В этой системе соблюдается линейная зависимость M_n от конверсии, однако ММР полимера оказалось достаточно широким ($M_w/M_n = 5–6$) [10]. Первый контролируемый синтез полистирола с узким ММР (M_w/M_n = 1,2) был осуществлен с системой 1-хлор-1-фенилэтан (PhEtCl)/ $SnCl_4$/n-Bu_4NCl при –15 °С [11, 12, 55]. Без добавки соли образуются полимеры с бимодальным ММР, а в присутствии ее получается живой полистирол с узким ММР ($M_w/M_n = 1,1–1,2$). Молекулярная масса такого полистирола пропор-циональна конверсии мономера и совпадает с расчетной при допущении, что одна макроцепь возникает за счет одной молекулы инициатора.

Система PhEtX/$SnCl_4$ генерирует два типа растущих центров:

- диссоциированные неживые центры,
- недиссоциированные живые центры, которые формируются при введении соли.

Для этой системы была предложена следующая схема живой полимеризации:



(2)

Установлено, что $EtAlCl_2$ и $SnBr_4$ неактивны для живой полимеризации стирола, так как $SnBr_4$ вызывает медленную полимеризацию (за 120 ч конверсия достигает только 83 %) и образуется продукт с бимодальным ММР, а с $EtAlCl_2$ 100 %-ная конверсия реализуется за 2 мин в присутствии n-Bu_4NCl, но M_w/M_n равно 5 при M_n 1600. ^1H ЯМР анализ показал, что при ионизации «спящих» центров концы растущих цепей быстро обмениваются галогеном со $SnCl_4$ (активатор). Это было

обнаружено на примере полимеризации стирола с инициатором PhEtBr, где в результате указанного обмена возникает растущий центр C–Cl и образуется $SnCl_3Br$. Получаемый полистирол имеет концевую группу ~$CH_2CH(Ph)Cl$. Присутствие других возможных концевых групп – инданового, олефинового или метоксидных (при дезактивации метанолом), в спектрах ^1H ЯМР не обнаружено [12].

Кинетическое исследование полимеризации стирола при 20 °C в CD_2Cl_2 на инициирующей системе 1-фенилэтилхлорид/$SnCl_4$/n-Bu_4NCl показало, что зависимости в координатах $\ln([M]_0/[M])$ – время, $d\ln[M]/dt$ – концентрация инициатора и концентрация соинициатора ($SnCl_4$) имеют линейный характер. Из этого следует, что мономер расходуется на стадии роста цепи, а PhEtCl и $SnCl_4$ участвуют в образовании активных центров роста карбкатионов [55].

Указанная система оказалась пригодной для получения полистирола с контролируемым значением M_n до $M_n = 5000$: при большем значении молекулярной массы нарушается линейность зависимости M_n-конверсия вследствие протекания реакции передачи цепи. Однако данная инициирующая система не эффективна при низкой температуре, необходимой для получения высокомолекулярного полимера (37 % конверсии за 19 ч при –78 °C) [86].

Для синтеза высокомолекулярного полистирола ($M_n \approx 40000$) по механизму живых цепей были предложены системы 2-хлор-2,4,4-триметилпентан (кумилхлорид или кумилметиловый эфир) / $TiCl_4$ / 2,6-ди-трет-бутилпиридин при –80 °C [46, 76, 87]. Но в этих системах процесс полимеризации сопровождается побочными реакциями. Главной из них является межмолекулярное алкилирование. Оно протекает как в процессе полимеризации, так и после полного расходования мономера, что приводит к увеличению M_n полимера по сравнению с расчетной. Вследствие использования большого количества кислоты Льюиса (отношение инициатор: $TiCl_4$ 1: 8÷64) заметный вклад в процесс инициирования вносит так называемое прямое инициирование. Применение DTBP в этой системе необходимо для устранения протонного инициирования, в отсутствие ловушки протонов наблюдается бимодальное ММР.

В работе [88] при полимеризации стирола с $TiCl_4$ наряду с DTBP рекомендуется использовать электронодонорный компонент, в данном случае N,N-диметилацетамид (DMA). В отсутствие DMA образуется полимер с большей по сравнению с расчетной M_n. По мнению авторов этой работы, DMA в данной системе участвует в стабилизации активных центров полимеризации, в то время как DTBP устраняет протонное инициирование. По мнению других исследователей [76], роль DMA в этом случае заключается в уменьшении эффективной концентрации $TiCl_4$. Следует отметить, что ММР синтезируемого полимера в этих системах относительно широкое (M_w/M_n = 1,8–2,5). Поэтому в настоящее время ведутся поиски систем для получения контролируемого высокомолекулярного полистирола с более узким ММР. К сожалению, системы, включающие в себя в качестве добавки электронодонорные компоненты, исследовались менее интенсивно. Полимеризацию стирола и его производных в таких системах обычно проводили в присутствии сильных ED (диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид, пиридин и т. д.) [43, 63, 88–90].

Интерес, проявленный нами к живой катионной полимеризации стирола, связан с исследованиями получения нефтеполимерных смол из фракции C_9 жидких продуктов пиролиза бензина [91, с. 169; 92–94]. Оказалось, что полимеризация фракции на эфиратах трихлорида алюминия ($AlCl_3 \cdot OPh_2$, $AlCl_3 \cdot OBu_2$) протекает с некоторыми признаками, характерными для живой полимеризации (линейное увеличение M_n с конверсией) [95]. В дальнейшем для более детального изучения возможности реализации живой полимеризации на эфиратах в качестве мономера использовали стирол (один из основных сомономеров фракции C_9). Было проведено исследование полимеризации стирола на системе $H_2O/AlCl_3 \cdot OPh_2$ в толуоле и его смеси с гексаном [96]. Показано, что обрыв цепи в этой системе отсутствует, а M_n возрастает линейно с ростом конверсии мономера. Однако прямые M_n-конверсия экстраполируются не в начало координат, а толуол интенсивно участвует в процессе передачи цепи, что приводит к получению полимеров с выходом, превышающим теоретический. С целью устранения возможной передачи цепи на растворитель в дальнейшем вместо толуола использовали 1,2-дихлорэтан, а вместо дифенилового эфира – дибутиловый [97]. При отсутствии передачи цепи на растворитель живая полимеризация в этой системе осложняется медленным и неполным инициированием. Это связано как с малой эффективностью воды в качестве инициатора, так и с сильной кислотностью $AlCl_3$, образующего малостабильные активные центры. Несмотря на это, ММР полимера не слишком широкое ($M_w/M_n = 2{,}44$), что свидетельствует о благоприятном влиянии эфира на скорость обмена между спящими и активными центрами полимеризации.

Учитывая полученные нами и литературные данные, дальнейшие исследования по полимеризации стирола проводили на системе 1-хлор-1-фенилэтан/$TiCl_4$. На указанной системе исследовалось влияние природы и концентрации ряда электронодоноров (дибутилового и дифинилового эфиров, анизола, диоксана и пиридина) на процесс катионной полимеризации [98]. Наиболее эффективным в реализации живой полимеризации оказался Bu_2O. Показано, что на системе 1-хлор-1-фенилэтан/$TiCl_4$/Bu_2O в смеси 1,2-дихлорэтан – гексан при −15 °С возможен синтез живого полистирола: линейный рост M_n с конверсией мономера, рост цепи протекает по закону первого порядка, сравнительно узкое ММР [99]. В случае использования эквимолярного количества эфира по отношению к $TiCl_4$ контроль за M_n полимера ограничивается значениями $M_n = 5000$, а при отношении $TiCl_4 : OBu_2$ 1:2 значениями $M_n = 3000$. Это ограничение обусловлено имеющей место реакцией передачи цепи, вызванной, с одной стороны, относительно высокой температурой полимеризации, с другой – участием дибутилового эфира как основания в передаче цепи. Наряду с уменьшением предельного контролируемого значения M_n при увеличении концентрации Bu_2O происходит заметное сужение ММР ($M_w/M_n = 2{,}14$ для $TiCl_4 \cdot OBu_2$ и 1,67–1,83 для $TiCl_4 \cdot 2OBu_2$). Этот факт свидетельствует в пользу участия дибутилового эфира в процессе роста цепи путем сольватации (стабилизации) активных центров. Следует отметить, что исследования полимеризации стирола в присутствии относительно слабого донора актуально с точки зрения получения дополнительной информации о роли ED в живой полимеризации.

2.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α-МЕТИЛСТИРОЛА

Исследованию живой катионной полимеризации α-метилстирола посвящено несколько работ [41, 100–102]. Связано это с высокой активностью α-метилстирола в процессе катионной полимеризации, и для его контролируемой полимеризации необходимо применять довольно активные инициаторы и слабые кислоты Льюиса, число которых ограничено. Впервые живая катионная полимеризация α-метилстирола была осуществлена на системе $CH_3CH(OCH_2CH_2Cl)Cl/SnBr_4$ в CH_2Cl_2 при –78 °С [101]. При использовании сильных кислот Льюиса ($TiCl_4$) было предложено модифицировать их введением электронодонорных алкоксигрупп с целью уменьшения акцепторной способности указанных кислот [103]. Применение таких модифицированных кислот Льюиса оказалось эффективным и при живой полимеризации не только α-метилстирола [102], но и других мономеров, таких как стирол [86] и изобутилвиниловый эфир [103]. Возможен и другой подход к решению этой проблемы: применение специфических инициаторов наряду с использованием обычных кислот Льюиса ($TiCl_4$, BCl_3). В табл. 3 суммированы результаты полимеризации α-метилстирола с различными инициаторами. Низкая эффективность кумилхлорида свидетельствует, что этот инициатор мало активен при полимеризации данного мономера. Эффективным в данном случае является $(CH_3)_3CH_2C(CH_3)_2CH_2$-$C(C_6H_5)_2OCH_3$ [TMPDPEOMe]. Предполагается, что первичный инициатор быстро переходит в хлорид по реакции с BCl_3:

$$\text{TMPDPEOMe} + BCl_3 \longrightarrow BCl_2OMe + \text{TMPDPECl} \qquad (3)$$

TMPDPECl ионизируется с избытком BCl_3, а BCl_2OMe считается инертным в условиях полимеризации.

$$\text{TMPDPECl} + BCl \rightleftarrows \text{TMPDPE}^{\oplus} \cdots BCl_4^{\ominus} \qquad (4)$$

BCl_3 реагирует также с протонными примесями (т. е. H_2O, HX):

$$BCl_3 + HX \longrightarrow HBCl_3X. \qquad (5)$$

Если содержание BCl_3 не намного превышает концентрацию примесей, то незначительное количество HX может быть причиной неоднозначности в требуемом количестве активного (эффективного) BCl_3 и, соответственно, в скорости полимеризации.

В табл. 4 приведены результаты контрольных опытов в отсутствие TMPD PEOMe для установления прямого инициирования. С ростом концентрации BCl_3 скорость полимеризации за счет прямого инициирования несколько возрастает, но она все же значительно меньше скорости контролируемой полимеризации. Высокое значение M_n в отсутствие инициатора (почти в 10 раз больше, чем при полимеризации с кумилхлоридом) указывает на еще меньшую эффективность прямого инициирования.

2.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Среди пара-замещенных стиролов можно условно выделить 2 группы:

1) с донорными заместителями в бензольном кольце: пара-метоксистирол (p-MeOSt) и пара-метилстирол (p-MeSt);

2) с акцепторными заместителями: пара-хлорстирол (p-ClSt).

Таблица 4

Полимеризация α-метилстирола без инициатора при −80 °С

$[BCl_3]$, моль·л$^{-1}$	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
0,00226	128	2,2	36,4	1,18
0,00678	64	9,3	431	1,57
0,0113	32	86,2	487	1,63

Условия полимеризации см. табл. 3.

Таблица 3

Результаты полимеризации α-метилстирола с кумилхлорид-BCl_3

[CumCl]: $[BCl_3]$	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Эффективность инициатора, %
1:2	4	35	36	1,26	5
1:2	32	100	65	1,27	33
1:3	2	32	34	1,22	19
1:3	9	100	61	1,25	34

[CumCl] 0,00226 моль·л$^{-1}$; [α-метилстирол] 0,384 моль·л$^{-1}$; [DTBP]0,003 моль·л$^{-1}$.

Электронодонорные заместители бензольного кольца за счет стабилизации растущих центров способствуют протеканию живой полимеризации 1-й группы мономеров. Так, еще в 1979 г. была показана возможность протекания живой полимеризации p-MeOSt на системе I_2/Bu_4NCl в CCl_4 при −15 °С [104]. В дальнейшем для этой цели были предложены и изучены другие системы: HI/I_2 и HI/ZnX_2, где X = Cl, Br, I [66, 87]. Благодаря им стала возможной реализация живой полимеризации p-MeOSt даже при температуре, нехарактерно высокой для катионной полимеризации – +25 °С. Применение в процессе полимеризации малополярных растворителей (толуол) не требует дополнительного введения специальных добавок для достижения живого механизма. В полярных растворителях (CH_2Cl_2) наблюдается бимодальное ММР, которое переходит в унимодальное при введении Bu_4NX (X = Cl, Br, I). Линейная зависимость M_n-конверсия в системе I_2/ZnI_2 соблюдается до M_n = 6000 при +25 °С и до M_n = 15 000 при −15 °С. Для системы HI/I_2 предельные значения M_n в этих же условиях значительно ниже [66]. Синтезируемый полимер характеризуется достаточно узким ММР (M_w/M_n< 1,2). Причем если при −15 °С ММР полимера с ростом конверсии сужается, то при +25 °С расширяется, что свидетельствует о протекании побочных процессов. Следует отметить, что по своей активности и поведению в катионной полимеризации p-MeOSt напоминает виниловые эфиры, для его полимеризации оказались эффективными те же инициирующие системы.

Пара-метилстирол также образует более стабильные по сравнению со стиролом карбкатионы за счет наличия в бензольном кольце метильной группы, обладающей положительным индуктивным эффектом. Для p-MeSt тоже установлены основные первичные экспериментальные признаки живой полимеризации: линейные зависимости M_n-конверсия и $\ln([M_0]/[M])$ - время, изменение величины M_w/M_n с конверсией [64, 65, 87]. Круг систем, пригодных для инициирования живой полимеризации этого мономера, довольно широк. Он включает в себя системы, применяемые как в

полимеризации стирола ($CumOAc/BCl_3$, $TMPCl/TiCl_4$) [87], так и виниловых эфиров (HI/ZnI_2, $HI/ZnBr_2$) [64], а также и ацетилперхлорат [65]. В то же время если при живой полимеризации виниловых эфиров и p-MeOSt $[HI] > [ZnX_2]$, то для достижения живой полимеризации p-MeSt $[HI] \leq [ZnX_2]$. По своей активности в катионной полимеризации p-MeSt находится между стиролом и пара-метоксистиролом. Живая полимеризация p-MeSt, как и p-MeOSt, может быть проведена при комнатной температуре, при этом получается полимер с дос-таточно узким ММР ($M_w/M_n = 1{,}1–1{,}3$). Линейная зависимость M_n-конверсия для p-MeSt в системе $I_2/ZnCl_2$ соблюдается до $M_n = 3000$ при +25 °C и до $M_n = 6000$ при –15 °C.

В отличие от рассмотренных выше мономеров, пара-хлорстирол содержит акцепторную группу, дезактивирующую бензольное кольцо. Это приводит к существенному снижению скорости полимеризации по сравнению со стиролом. С другой стороны, дезактивация бензольного кольца препятствует протеканию процессов внутри- и межмолекулярного алкилирования. Получить живой поли-p-ClSt можно только методом катионной полимеризации, его анионная полимеризация сопровождается рядом побочных реакций. В качестве инициирующих систем живой полимеризации p-ClSt применяют те же системы, что и при полимеризации стирола. Типичная система для полимеризации пара-хлорстирола (2-хлор-2,4,4-триметилпентан/$TiCl_4$/DMA/DTBP) при –80 °C позволяет получать продукт с контролируемым значением $M_n \leq 15\,000$. ММР получаемого полимера ($M_w/M_n = 1{,}4–1{,}9$) сравнимо с ММР полистирола, синтезируемого на подобных системах [89, 90].

2.4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИНДЕНА

Публикации по живой катионной полимеризации индена малочисленны, главным образом это работы Сигвальта с сотрудниками [63, 87, 105]. Полимеризацию индена, как правило, проводили на следующих системах: CumCl (CumOMe)/$TiCl_4$ ($TiCl_3OBu$)/диметилсульфоксид (DMSO) или nBu_4NCl в CH_2Cl_2 при –40 °C ÷ –75 °C. Было изучено влияние многочисленных электронодоноров (см. табл. 2) на катионную полимеризацию индена в системе CumCl/$TiCl_4$ [63]. К сожалению, ни один из исследованных ED не приводит к получению полииндена с узким ММР. Применение некоторых электронодоноров может приводить даже к расширению ММР по сравнению с полимеризацией без добавки ED (опыт 1, 6 в табл. 2). Приемлемые результаты получаются лишь при введении в систему DMSO ($M_{n\ эксп} = M_{n\ расч}$, $M_w/M_n = 3{,}1$). Введение в систему вместо ED ионных солей (nBu_4NCl, nBu_4NTiCl_5) хотя и приводит к некоторому сужению ММР, тем не менее оно остается достаточно широким ($M_w/M_n = 2{,}4$). На сегодняшний день не существует описания примера получения живого полииндена с узким ММР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на некоторый спад потока публикаций в последние годы, исследования в области живой катионной полимеризации продолжаются достаточно интенсивно. В основном они направлены на более детальное и всестороннее изучение механизма реакции [15, 17, 18, 20–22, 80, 106], либо на синтез различного

рода блоксополимеров, звездообразных полимеров и других материалов [107]. Интересным и перспективным направлением в живой катионной полимеризации может стать синтез стереорегулярных полимеров. Возможность такого синтеза была показана на примере изобутилвинилового эфира [15, 108].

В настоящее время внимание многих исследователей, работающих в области синтеза полимеров, сосредоточено на живой радикальной полимеризации [52, 109–113]. Это связано как с большим числом мономеров, полимеризуемых по радикальному механизму, так и со снижением требований к содержанию в системе активных примесей. Именно высокие требования к чистоте применяемых реагентов сильно тормозят промышленное использование живой анионной и катионной полимеризации.

В заключение следует отметить, что недавно открытая живая катионная полимеризация некоторых производных стирола в водной среде [107] создает новые перспективы в области живой катионной полимеризации, особенно в плане ее промышленной реализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kennedy J. P., Kelen T., Tudos F.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1982–1983. V. A18, № 9. P. 1189–1208.
2. *Faust R., Fehervari A., Kennedy J. P.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1982–1983. V. A18, № 9. P. 1209–1228.
3. *Puskas J., Kaszas G., Kennedy J. P. et al.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1982–1983. V. A18, № 9. P. 1245– 1264.
4. *Puskas J., Kaszas G., Kennedy J. P. et al.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1982–1983. V. A18, № 9. P. 1229–1244.
5. *Sawamoto M., Kennedy J. P.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1982–1983. V. A18, № 9. P. 1275–1301.
6. *Sawamoto M., Kennedy J. P.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1982–1983. V. A18, № 9. P. 1301– 1316.
7. *Miyamoto M., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromolecules. 1984. V. 17, № 11. P .2228–2230.
8. *Faust R., Kennedy J. P.* // Polym. Bull. 1986. V. 15, № 4. P. 317–323.
9. *Faust R., Kennedy J. P.* // J. Polym. Sci. Pt. A: Polym. Chem. 1987. V. 25. P. 1847–1869.
10. *Faust R., Kennedy J. P.* // Polym. Bull. 1988. V. 19, № 1. P. 21–28.
11. *Ishihama Y., Sawamoto M., Higashimura T.* // Polym. Bull. 1990. V. 23. P. 361–366.
12. *Higashimura T., Ishihama Y., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1993. V. 26, № 4. P. 744–751.
13. *Kaszas G., Puskas J., Kennedy J., Chen C.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1989. V. A26, № 8. P. 1099–1114.
14. *Ivan B.* // Macromol. Symp. 1998. V. 132. P. 65–74.
15. *Kanaoka S., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromol. Symp. 1998. V. 132. P. 75–84.
16. *Russell R., Moreau M., Charleux B et al.* // Macromolecules. 1998. V. 31, № 12. P. 744–751.
17. *Roth M., Mayr H.* // Macromolecules. 1996. V. 29, № 19. P. 6104–6109.
18. *Roth M., Patz M., Freter H., Mayr H.* // Macromolecules. 1997. V. 30, № 4. P. 722–725.
19. *Matyjaszewski K., Szymanski R., Teodorescu M.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 26. P. 7565–7574.
20. *Fodor Z., Bae Y-C., Faust R.* // Macromolecules. 1998. V. 31, №1 4. P. 4439–4446.
21. *Puskas J., Lanzendorfer M.* // Macromolecules. 1998. V. 31, № 25. P. 8684–8690.

22. *Bae Y-C., Faust R .* // Macromolecules. 1998. V. 31, № 26. P. 9379–9383.
23. Пат. США 4929683, оп. 29.05.90; РЖХим. 1991. 7С504П.
24. Пат. США 5451647, оп. 19.09.95; РЖХим. 1997. 13С379 П.
25. Пат. США 5428111, оп. 27.06.95.
26. Пат. США 5458796, оп. 17.10.95; РЖХим. 1997. 10П241П.
27. Пат. США 5506316, оп. 9.04.96; РЖХим. 1997. 16С 336П.
28. *Muller A. H. E., Zhuang R., Yan D., Litvinenko G.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 12. P. 4326–4333.
29. *Kennedy J. P.* // Rubber Chem. a. Technol. 1983. V. 56, № 3. P. 639–663.
30. *Wang L., McKenna S., Faust R.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 13. P. 4681–4685.
31. *Несмелов А.И., Орлинков А.В., Мурачев В.Б. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 11. С. 2506–2512.
32. *Ivan B., Kennedy J. P., Chang V. S. C.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. P.3177–3191.
33. *Kennedy J.P., Smith A. R.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 1523–1537.
34. *Kennedy J.P., Smith A. R.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 1539–1546.
35. *Ivan B., Kennedy J. P.* // J. Polym. Sci. Pt. A: Polym Chem. 1990. V. 28. P .89–104.
36. *Ivan B., Kennedy J. P.* // Polym. Mater. Sci. and Eng.: Proc. ASC. Div. Polym. Mater.: Sci. and Eng. 1988. V. 58. P. 869–872.
37. *Sawamoto M., Enoki T., Higashimura T.* // Macromolecules. 1987. V. 20, № 1. P. 1–6.
38. *Aoshima S., Hasegawa O., Higashimura T.* // Polym. Bull. 1985. V. 13. P. 229–235.
39. *Liu G., Hu N., Xu X., Yao H.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 14. P. 3892–3895.
40. *Hadjikuriacou S., Li D., Bae Y-C., Faust R.* // Macromol. Symp. 1996. V. 107. P. 65–74.
41. *Li D., Faust R.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 14. P. 4893–4898.
42. *Hadjikuriacou S., Faust R.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7893–7900.
43. *Storey R. F., Chisholm B. J.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 25. P. 6727–6733.
44. *Ohmura T., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 14. P. 3714–3720.
45. *Miyashita K., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 5. P. 1093–1098.
46. *Fodor Z., Faust R.* // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 1996. V. A53, № 3. P. 305–324.
47. *Fukui H., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromolecules. 1993. V. 26, № 26. P. 7315–7321.
48. *Fukui H., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 6. P. 1297–1302.
49. *Fukui H., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 11. P. 3756–3765.
50. *Forder C., Partickios C. S., Armes S. P., Billingham N. C.* // Macromolecules. 1996. V. 29, № 25. P. 8160–8169.
51. *Nuyken O., Kröner H., Rieβ G., Oh. S., Ingrisch S.* // Macromol. Symp. 1996. V. 101. P. 29–42.
52. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 447–478.
53. *Katayama H., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 11. P. 3746–3755.
54. *Katayama H., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1998. V. 31, № 15. P. 4703–4709.
55. *Lin C-H., Xiang J. S., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1993. V. 26, № 11. P. 2785–2790.
56. *Sawamoto M., Okamoto C., Higashimura T.* // Macromolecules. 1987. V. 20, № 11. P. 2693–2697.
57. *Kaszas G., Puskas J., Chen C. C., Kennedy J. P.* // Macromolecules. 1990. V. 23, № 17. P. 3909–3915.

58. *Matyjaszewski K.* // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1988. V. 13/14. P. 433–441.
59. *Matyjaszewski K., Lin C-H.* // J. Polym. Sci. Pt. A: Polym Chem. 1988. V. 26. P. 3031–3042.
60. *Szwarc M.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 22. P. 7309–7311.
61. *Szwarc M.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 22. P. 7312–7314.
62. *Cramail H., Deffieux A.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 6. P. 1401–1406.
63. *Thomas L., Tardi M., Polton A., Sigwalt P.* // Macromolecules. 1993. V. 26, № 16. P. 4075–4082.
64. *Kojima K., Sawamoto M., Higashimura T.* // J. Polym. Sci.: Part A: Polym Chem. 1990. V. 28. P. 3007–3017.
65. *Tanizaki A., Sawamoto M., Higashimura T.* // J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed. 1986. V. 24. P. 87–96.
66. *Kojima K., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromolecules. 1990. V. 23, № 4. P. 948–953.
67. *Storey R. F., Chisholm B. J., Brister L. B.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 12. P. 4051–4061.
68. *Guanying W., Xinghua H., Bin C.* // Polym. Bull. 1989. V. 22. P. 341–347.
69. *Aoshima S., Higashimura T.* // Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 417–423.
70. *Higashimura T., Kishimoto Y., Aoshima S.* // Polym. Bull. 1987. V. 18. P. 111–115.
71. *Aoshima S., Higashimura T.* // Macromolecules. 1989. V. 22, № 3. P. 1009–1013.
72. *Kishimoto Y., Aoshima S., Higashimura T.* // Macromolecules. 1989. V. 22, № 10. P. 3877–3882.
73. *Sawamoto M., Higashimura T.* // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1990. V. 32. P. 131–144.
74. *Guanying W., Yixian W., Wenli G., Guoying R.* // Macromol. Symp. 1998. V. 132. P. 143–151.
75. *Matyjaszewski K.* // Macromol. Symp. 1996. V. 107. P. 53–63.
76. *Fodor Z., Gyor M., Wang H.-C., Faust R.* // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 1993. V. A30, № 5. P. 349–366.
77. *Gandine A., Martinez A.* // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1988. V. 13/14. P. 211–234.
78. *Khalafov F. R., Nasirov F. M., Melnikova N. E. et al.* // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. P. 29–33.
79. *Bennevault V., Peruch F., Deffieux A.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 2603–2613.
80. *Bae Y.-C., Faust R.* // Macromol. Symp. 1998. V. 132. P. 11–23.
81. *Sigwalt P.* // Polym. J. 1985. V. 17, № 1. P. 57–71.
82. *Duchemin F., Bennevault-Celton V., Cheradame H., Macedo A.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 1999. P. 2533–2539.
83. *Sigwalt P.* // Macromol. Symp. 1988. V. 132. P. 127–141.
84. *Balogh Z., Wang L., Faust R.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 13. P. 3451–3458.
85. *Balogh Z., Fodor Z., Kelen T., Faust R.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 17. P. 4648–4651.
86. *Hasebe T., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1996. V. 29, № 1. P. 6100–6103.
87. *Sigwalt R., Polton A., Tardi M.* // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 1994. V. A31, № 8. P. 953–968.
88. *Kaszas G., Puskas J., Kennedy J.P., Hager W.G.* // J. Polym. Sci. Pt. A: Polym Chem. 1991. V. 29. P. 421–427.
89. *Kennedy J. P., Kurian J.* // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 31, № 1. P. 464–469.
90. *Kennedy J. P., Kurian J.* // Macromolecules. 1990. V. 23, № 16. P. 3736–3741.
91. *Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1998. С. 169.

62. Зак. 2459.

92. *Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Зимина Т. Л.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1996. № 2. С. 110–116.
93. *Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Мильчанина Т. Л.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1998. № 2. С. 91–92.
94. *Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. и др.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 1. С. 3–5.
95. *Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 3. С. 48–51.
96. *Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Костюк С. В., Гапоник Л. В.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 2. С. 96–99.
97. *Костюк С. В., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В., Капуцкий Ф. Н.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 2. С. 47–51.
98. *Костюк С. В., Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Гапоник Л. В.* // Химия и физика полимеров в начале 21 века: Тез. докл. II Всерос. Каргинского симпоз. 29–31 мая 2000 г. Черноголовка. Ч. 1. С 2–64.
99. *Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Костюк С. В. и др.* // Высокомолек. соединения. (в печати).
100. *Fodor Z., Faust R.* // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 1998. V. A35, № 2. P. 375–394.
101. *Higashimura T., Kamigaito M., Kato M. et al.* // Macromolecules. 1993. V. 26, № 7. P. 1643–1649.
102. *Li D., Faust R.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 1383–1389.
103. *Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 16. P. 5671–5675.
104. *Higashimura T., Mitsuhashi M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1979. V. 12, № 2. P. 178–182.
105. *Thomas L., Polton A., Tardi M., Sigwalt P.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 7. P. 2105–2111.
106. *Mayr H., Roth M.* // Macromol. Symp. 1998. V. 132. P. 103–116.
107. *Puskas J., Kaszas G.* // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 403–452.
108. *Sawamoto M., Kamigaito M.* // Macromol. Symp. 1996. V. 107. P. 43–51.
109. *Greszta D., Mardare D., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 3. P. 638–644.
110. *Mardare D., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1994. V. 27, № 3. P. 645–649.
111. *Gaynor S.G., Wang J.-S., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 24. P. 8051–8056.
112. *Wang J.-S., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 23. P. 7901–7910.
113. *Wang J.-S., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1995. V. 28, № 22. P. 7572–7573.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.64:536.4:678.041.2

В. П. ПРОКОПОВИЧ, И. А. КЛИМОВЦОВА, Н. Р. ПРОКОПЧУК

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ

ВВЕДЕНИЕ

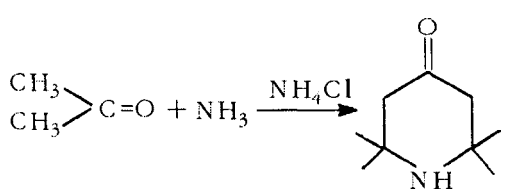
Интенсивное развитие производства полимерных материалов, используемых в различных областях народного хозяйства, способствует развитию производства различных химических добавок, без которых невозможна переработка полимеров и эксплуатация изделий из них. Для защиты полимеров от фото- и термоокислительной деструкции широко используются стабилизаторы различных классов: вторичные ароматические амины, пространственно-затрудненные фенолы, бензофеноны, азот-серосодержащие гетероциклические соединения, металлоорганические соединения и др.

Наиболее важным для стабилизации полимеров явилось развитие направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов (ПЗА), впервые представленных фирмой Сиба (Швейцария) в середине 1970-х гг. Пространственно-затрудненные амины, действуя как акцепторы радикалов, обеспечивают чрезвычайную эффективность стабилизации, значительно повышая эксплуатационные характеристики полимеров в сравнении с достигавшимися ранее при использовании стабилизаторов других классов [1]. Среди особенностей ПЗА также следует отметить: отсутствие окраски полимерных композиций, сочетание фото- и термостабилизирующих свойств, совместимость с полимерной матрицей, умеренную токсичность, хорошее соотношение параметров производимой продукции (стоимость, эффективность).

С середины 1990-х гг. в НИИ физико-химических проблем и Белорусском государственном технологическом университете проводятся исследования, направленные на разработку доступных методов синтеза ПЗА и оценку их эффективности в полимерах различных классов (полиолефины, поликапроамид, синтетические и натуральные каучуки, полиэфиры и др.). Целью настоящей работы является обобщение полученных данных по синтезу ПЗА и исследованию фото- термостабилизирующей эффективности соединений данного класса в различных синтетических полимерах.

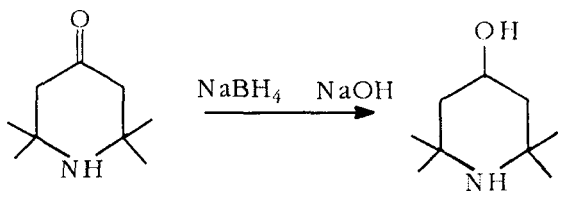
1. СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ (ПЗА)

В ходе исследований разработаны и усовершенствованы методы синтеза ряда новых и известных соединений пиперидинового ряда. Разработанная нами технология получения ПЗА включает три основные стадии. Первой стадией является синтез 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона из аммиака и ацетона. В отличие от существующих способов [2] (повышенная температура, выход 25–30 %), конденсация проводилась при комнатной температуре с использованием в качестве катализатора хлорида аммония, при этом выход целевого продукта достигает 60–70 %.



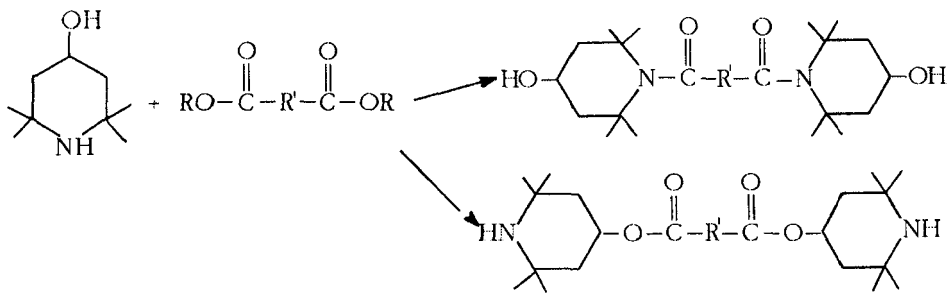
2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинон

На второй стадии проводилось восстановление 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинона до 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола в водно-щелочной среде, тогда как по известным методам [2] восстановление проводят в спиртовом растворе с последующим экстрагированием продукта диэтиловым эфиром.



2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол

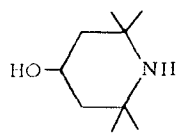
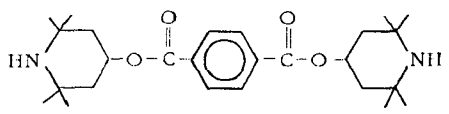
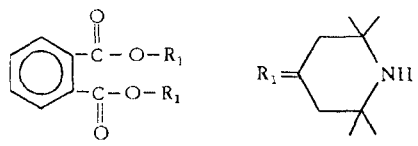
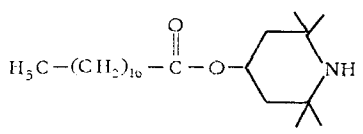
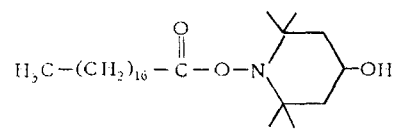
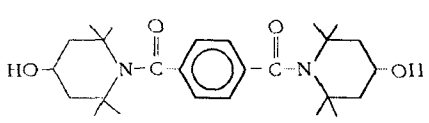
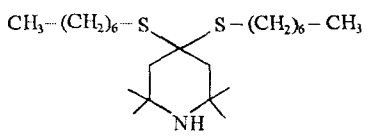
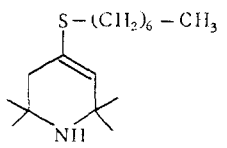
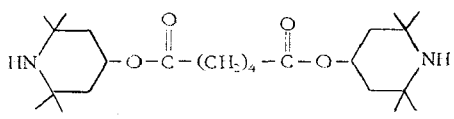
На третьей стадии 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол, реагируя с различными производными карбоновых кислот, в зависимости от условий синтеза приводит к образованию соответствующих сложных эфиров либо амидов, поскольку 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол имеет два реакционных центра.



Важнейшие из исследованных нами соединений класса ПЗА приведены в табл. 1.

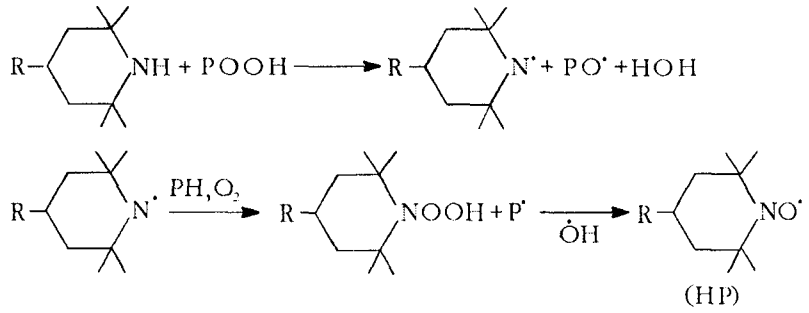
Таблица 1

Исследуемые стабилизаторы

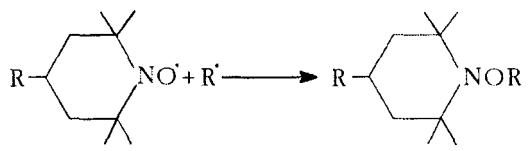
№	Структурная формула	Название	Шифр
1		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол	ТС-11
2		Бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)терефталат	ТС-8
3		Бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)фталат	ТС-66
4		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинилстеарат	ТС-47
5		2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидиниламид стеариновой кислоты	ТС-27
6		Бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)амид терефталевой кислоты	ТС-25
7		2,2,6,6-тетраметил-4,4-дигептилтиопиперидин	ТС-21
8		2,2,6,6-тетраметил-4-гептилтио-1,2,5,6-тетрагидропиридин	ТС-20
9		Бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)адипинат	ТС-6

2. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ПЗА

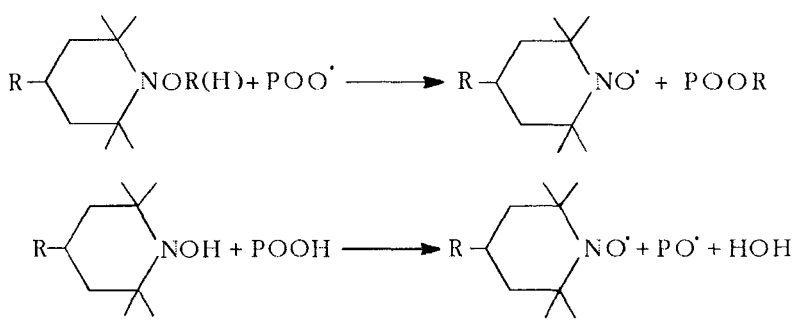
Из литературных данных известно [1, 3, 4], что стабилизирующее действие ПЗА обусловлено образованием нитроксильных радикалов (НР) в реакциях амина с гидропероксидными группами окисляющегося полимера, легко распадающимися на радикалы ($POOH \rightarrow PO^{\cdot} + OH^{\cdot}$), что является основной реакцией разветвления цепи окисления:



Образовавшийся нитроксильный радикал является стабильным и не начинает кинетическую цепь окисления полимера, однако реагирует с алкильными радикалами ($R^{\cdot}$) и таким образом ингибирует зарождение цепи:



Высокая эффективность ПЗА-стабилизаторов связана также с возможностью регенерации НР из гидроксил- и алкилгидроксиламинов:



Таким образом, ПЗА ингибируют различные стадии цепной реакции окисления, а также могут регенерироваться, что и является причиной их высокой эффективности.

Для подтверждения механизма стабилизации полимеров нами исследованы методом ЭПР стабилизированные с помощью ТС-8 ПЭВД-пленки. В ЭПР-спектрах исследованных образцов до УФ-облучения наблюдаются сигналы нитроксильных

радикалов с g–фактором 2,00 со сверхтонким расщеплением на ядре азота, характерным для радикалов данного типа, причем анализ показал, что в спектрах наблюдаются два типа радикалов с примерным соотношением 1:4. Из этого следует, что нитроксильные радикалы образуются в процессе приготовления образцов полиэтиленовой композиции и могут препятствовать деструкции полимера. В УФ-облученных образцах изменяется соотношение интенсивностей и ширин линий СТС, а также наблюдается изменение интенсивностей парамагнитных центров. Интенсивности сигналов нитроксильных радикалов в исследованных образцах прямо пропорциональны концентрации стабилизатора. Из полученных данных следует, что именно нитроксильные радикалы, появляющиеся на стадии введения ПЗА в полимер ($T \approx 160$ °C), определяют их стабилизирующее действие против фото- и термоокислительной деструкции.

2.1. ФОТО- И ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

В работах [5–19] приведены и систематизированы результаты по синтезу и исследованию эффективности стабилизаторов класса ПЗА в полиэтиленовых и полипропиленовых композициях, используемых в производстве ПЭ-пленок сельскохозяйственного назначения с длительным сроком эксплуатации и ПП материала «Спанбонд». В табл. 2 представлены результаты определения времени УФ-облучения до 50 % потери относительного удлинения при разрыве полиэтилена.

Из табл. 2 видно, что синтезированные стабилизаторы повышают стойкость полиэтилена к фотоокислительной деструкции в 2 и более раза. Из синтезированных нами соединений эффективными фотостабилизаторами ПЭ является ТС-8 и ТС-66, которые не только не уступают, но и превосходят один из лучших промышленных стабилизаторов этого класса Chimassorb 944.

В табл. 3 представлены результаты определения времени УФ-облучения до 50 %-ной потери прочности при разрыве полипропилена.

Видно, что синтезированные нами ПЗА: ТС-8, ТС-66 и ТС-47 являются более эффективными фотостабилизаторами полипропилена, чем импортные аналоги, в том числе они эффективнее используемого в настоящее время стабилизатора Hostavin-System для стабилизации нетканого ПП-материала «Спанбонд».

Таблица 2

Эффективность фотостабилизаторов ПЭ

№	τ_{50} (ε), час	Стабилизатор
1	27	–
2	38	ТС-6
3	79	ТС-8
4	52	ТС-47
5	76	ТС-66
6	52	Chimassorb 944

Таблица 3

Эффективность фотостабилизаторов ПП

№	τ_{50} (ε), час	Стабилизатор
1	10	–
2	56	ТС-8
3	55	ТС-47
4	50	ТС-66
5	39	Uvinul 5050H
6	48	Chimassorb 944
7	50	Hostavin-System

В табл. 4 представлены результаты расчета энергии активации термоокислительной деструкции ($E_д$) полиолефинов по методу Бройдо. Известно [20], что чем выше значение энергии активации, тем больше эффективность вещества в качестве термостабилизатора полимеров.

Из полученных данных следует, что исследованные ПЗА являются стабилизаторами комплексного действия, так как они проявляют активность против фото- и термоокислительной деструкции полиолефинов.

Для определения эффективности действия стабилизаторов в процессах фотоокислительной деструкции использовалась также оценка изменения концентрации карбонильных групп (КГ) в полиэтилене. Как известно, накопление >C=O групп в окисляющемся полимере определяется степенью деструкции макромолекул, так как разрыв основной цепи происходит с образованием альдегида или кетона. Кроме того, при фотооблучении макромолекула разрывается по месту присоединения карбонила без участия кислорода (реакция Норриша). Рост концентрации КГ в ПЭ, ПП-пленках определялся методом ИКС по удельной оптической плотности полосы поглощения карбонила в области 1700–1740 $см^{-1}$. Для оценки эффективности стабилизаторов использовали величину, обратную скорости накопления КГ в системе $1/V = \Delta\tau/D_{C=O}$. Чем больше значение $1/V$, тем с меньшей скоростью идет накопление КГ в полимере, тем эффективнее действует стабилизатор (табл. 5).

Из приведенных в табл. 5 данных следует, что наиболее эффективными фотостабилизаторами полиэтилена и полипропилена являются ТС-47 и ТС-66, превосходящие по эффективности Chimassorb 944, Uvinul 5050H.

Одним из современных направлений синтеза высокоэффективных стабилизаторов класса ПЗА являются вещества, содержащие в своем составе гетерофункциональные группы, способные ингибировать окисление полимеров. Такие стабилизаторы обладают высокой эффективностью за счет проявления эффекта внутримолекулярного взаимодействия, когда две группы действуют по разным механизмам. В данной работе были исследованы серосодержащие ПЗА: ТС-20 и ТС-21.

Таблица 4

Влияние стабилизаторов на стойкость полиолефинов к термоокислительной деструкции

Стабилизатор, [s] = 0,4 % мас.	$E_д$, кДж/моль	
	ПЭ	ПП
-	96	60
ТС-8	137	88
ТС-47	150	71
ТС-66	167	64
Uvinul 5050H	116	60
Chimassorb 944	124	59

Таблица 5

Результаты оценки эффективности стабилизаторов по изменению концентрации карбонильных групп в ПЭ и ПП при УФ-облучении

Стабилизатор, [s] = 0.4 % мас.	$1/V$, час·мм	
	ПЭ	ПП
-	83	32,3
Uvinul 5050H	178	48,8
Chimassorb 944	231	58,0
ТС-8	174	60,6
ТС-66	266	97,6
ТС-47	400	71,4
ТС-25	88	-

Эти вещества проявили себя как фотостабилизаторы средней силы и как высокоэффективные термостабилизаторы полиолефинов. В табл. 6 приведены результаты исследования серосодержащих ПЗА в качестве фото- и термостабилизаторов полиолефинов. Видно, что расчетные времена УФ-облучения до 50 %-ной потери физико-механических свойств композиции с ТС-21 больше, чем с ТС-20, в то же время энергия активации значительно выше у композиции, содержащей ТС-20.

Таблица 6

Эффективность серосодержащих ПЗА

Стабилизатор, [ℓ] = 0.015 моль на 1кг полимера	τ_{50} (ε,σ), часов		E_A, кДж/моль	
	ПЭ	ПП	ПЭ	ПП
-	26	10	96	60
ТС-20	31	26	163	91
ТС-21	40	29	150	67

Исходя из механизма действия серосодержащих антиоксидантов, заключающегося в разрушении гидропероксидных групп (ГП), можно предположить, что при введении эквимолярных количеств ТС-21 и ТС-20 количество ГП-групп в системе будет значительно меньше для композиции с ТС-21, так как ТС-21 содержит два атома серы. Одно из основных отличий механизма фотоокисления полиолефинов от термоокисления состоит в том, что фотохимические процессы вносят большой вклад в распад ГП, значительно его ускоряя, следовательно, снижение концентрации ГП-групп должно повышать стойкость композиции к фотоокислительной деструкции. Это наблюдается на примере исследованных серосодержащих ПЗА: ТС-21 является более эффективным фотостабилизатором, чем ТС-20. При термоокислении, проходящем в расплаве полимера, большую роль, по-видимому, играет внутримолекулярный синергизм между ПЗА и серой. Механизм этого синергизма, вероятно, состоит в том, что ПЗА блокирует стадию продолжения цепи реакциями с алкильным и алкоксильным радикалами, а сера – стадию разветвления цепи, дезактивируя ГП. Следует отметить, что для регенерации НР и возвращения его в каталитический цикл некоторое количество гидропероксидных радикалов должно присутствовать в системе для соблюдения соотношения концентрации радикалов $[R^{\cdot}]:[ROO^{\cdot}]$ около 1:1. При введении стабилизатора, содержащего два атома серы (ТС-21) и эффективно дезактивирующего ГП, ПЗА-группа не в состоянии полностью реализовать свое антиокислительное действие, т. к. блокируется реакция регенерации НР. При введении ТС-20 такой блокировки не происходит, а ПЗА и атом серы полностью реализуют свое действие, т. е. проявляют взаимоусиление.

При синтезе ПЗА различного строения на стадии переэтерификации с помощью 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола в зависимости от условий проведения реакции наряду с пространственно-затрудненными аминами могут образовываться амиды кислот. В настоящей работе были исследованы два амида: ТС-25 и ТС-27, изомерные высокоэффективным аминам ТС-8 и ТС-47 (табл. 1). Исследованные амиды проявляют слабую эффективность в качестве фотостабилизаторов. При введении ТС-25 и ТС-27 энергия активации термоокислительной деструкции ПЭ-композиций не увеличивается по сравнению с нестабилизированным полимером. Отсутствие существенного фото- и термостабилизирующего эффекта, по-видимому, связано с тем, что энергия разрыва связи C–N значительно выше, чем связи N–H и образование НР затруднено. Кроме того, образующийся НР аналогичен образующемуся из 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинола простейшему 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинол-1-оксилу (ТС-11).

Вследствие этого антиокислительное действие амидов не может существенно отличаться от активности ТС-11 при одинаковой концентрации пиперидиновых групп.

2.2. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИАМИДА-6

Алифатические полиамиды являются одним из основных классов гетероцепных полимеров, широко используемых для получения волокон, пленок, покрытий и пластмасс конструкционного назначения. Большие масштабы производства полиамидных материалов обусловлены рядом их технически ценных свойств: прочностью, износостойкостью, высокой ударной вязкостью, усталостной выносливостью. Однако полиамиды характеризуются низкой термо- и фотостойкостью. Процессы деструкции полиамидов, протекающие под действием тепла и света в присутствии кислорода воздуха, могут быть предотвращены различными способами: физической модификацией изделия в процессе его получения с образованием структуры более устойчивой к внешним воздействиям; химической модификацией полимера; применением стабилизаторов различных типов. Из указанных методов в настоящее время в производстве и переработке полиамидных материалов наиболее часто используется последний.

Особое значение в качестве высокоэффективных термо- и фотостабилизаторов полиамидов приобрели в последнее время пространственно-затрудненные амины и их производные [1].

В работах [21–29] исследована эффективность синтезированных ПЗА, их промышленных аналогов и интерпретированы результаты исследований.

Для оценки активности исследуемых ПЗА в качестве термостабилизаторов были изготовлены полиамидные пленки с ПЗА и определены их физико-механические показатели до термостарения и после старения при 177 °С в течение 2 ч. В табл. 7 представлены данные по изменению механических свойств пленок в результате теплового старения.

Таблица 7

Термостабилизация пленок из ПА-6 (термостарение при 177 °С в течение 2 часов)

№	Стабилизатор, [c] = 0,3 % масс.	K_σ, %	K_ε, %
1	–	10	9
2	Н-1	82	60
3	Фирмы «Циммер»	81	62
4	Химасорб 944	68	64
5	ТС-8	69	67
6	ТС-11	85	84
7	ТС-25	40	38
8	ТС-66	72	70
9	ТС-8+Диафен ФП (5:1)	97	94
10	ТС-8+Н-1 (5:1)	96	93

Таблица 8

Накопление карбонильных групп в макромолекулах ПА-6 при тепловом старении пленок

Стабилизатор, [c] = 0,3 % масс.	$\frac{(D/h)_{ст.} - (D/h)_{неет.}}{(D/h)_{неет.}}$	
	8 часов	12 часов
Фирмы «Циммер»	3,6	4,7
Химасорб 944	3,8	5,3
ТС-8	4,3	5,9
ТС-25	6,9	9,3
ТС-66	4,1	5,5
ТС-8+Диафен ФП (5:1)	2,3	3,3
ТС-8+Н-1 (5:1)	2,8	3,8

Коэффициенты сохранения прочности Кσ и эластичности Кε пленок отражают сохранение молекулярной массы полиамида при старении, т. е. чем выше Кσ и Кε, тем эффективнее стабилизатор. Приведенные данные по изменению физико-механических свойств пленок в процессе теплового старения согласуются с ИК-спектроскопическими данными по определению концентраций накопления карбонильных групп в макромолекулах полиамида-6 (табл. 8).

Таким образом, двумя независимыми методами исследования произведено ранжирование стабилизаторов по ингибирующей эффективности в процессах теплового старения пленок: ТС-8 + Диафен ФП (5:1) > ТС-8+Н-1(5:1) > стабилизатор фирмы Циммер > Химасорб 944 > ТС-66 > ТС > 8 > ТС-25.

Для формования изделий из ПА-6 через расплав наряду с ингибирующей эффективностью ПЗА на первый план выходит термостойкость применяемых стабилизаторов ($T_{разл.}$ = 240 °С и выше). Это резко сужает круг исследуемых ПЗА до двух наиболее термостойких из них: ТС-8 ($T_д$ = 250 °С) и ТС-66 ($T_д$ = 246 °С). Термостойкость Н-1 и Диафена-ФП также удовлетворяет этому условию. Поэтому, сузив круг объектов исследования, представлялось целесообразным расширить количество методов оценки их эффективности с целью получения более надежных результатов и объективных выводов. Результаты механических испытаний полиамидных лопаток, отлитых при 240 °С, приведены в табл. 9.

В отличие от ТС-8, конфигурация молекулы ТС-66 позволяет пространственно сблизиться двум пиперидиновым парамагнитным центрам, образовать комплекс и дополнительно стабилизировать нитроксильный радикал. В результате эффективность термостабилизации ПА-6 с помощью ТС-66 выше, чем с ТС-8.

Мы ожидали получить эффективные стабилизирующие системы при сочетании ПЗА друг с другом и ПЗА с амидами и пространственно-затрудненными фенолами. Однако, несмотря на варьирование соотношений от 1:5 до 5:1 и содержания смесевых стабилизаторов от 0,1 до 1,0 масс.%, значения $E_д$ не поднимались выше 157 кДж/моль, т. е. оставались на уровне индивидуальных ПЗА. Принципиально по-другому проявляют себя в процессе термоокислительной деструкции полиамида смеси синтезированных ПЗА с ароматическими вторичными аминами – промышленными стабилизаторами пластмасс Диафеном ФП и Н-1. В данном случае наблюдается ярко выра-

Таблица 9

Изменение механических показателей ПА-6, содержащего различные стабилизирующие системы*

№	Стабилизатор	$\sigma_и$, Мпа	$\varepsilon_р$,%	$К\sigma^2$	$К\varepsilon^2$	$К\sigma^4$	$К\varepsilon^4$
1	-	234	284	0,40	0,21	0,22	0,11
2	Химасорб 944	236	280	0,58	0,30	0,30	0,17
3	ТС-8	257	296	0,62	0,32	0,32	0,20
4	ТС-66	207	250	0,68	0,62	0,62	0,25
5	ТС-8+Диафен ФП (5:1)	212	254	0,96	0,84	0,84	0,89
6	ТС-8+Н-1 (5:1)	237	270	0,99	0,85	0,85	0,87

* $\sigma_и$ – исходная истинная прочность;
$\varepsilon_р$ – исходное относительное удлинение при разрыве;
$К\sigma^2$, $К\varepsilon^2$, $К\sigma^4$, $К\varepsilon^4$ – коэффициенты сохранения прочности и относительного удлинения после термостарения в течение 2 и 4 часов соответственно при температуре 177 °С.

женный синергизм, так как введение в ПА-6 0,3 масс.% стабилизирующей смеси ТС-8 с Дифеном ФП в соотношении 1:1 резко повышает устойчивость расплава к комплексному воздействию тепла и кислорода ($E_д$ возрастает до 196 кДж/моль).

Наблюдаемый синергизм этой двухкомпонентной смеси сохраняется практически неизменным при увеличении содержания стабилизатора ТС-8 до соотношения 5:1 ($E_д$ = 194 кДж/моль). При обработке дериватографических данных было найдено, что разрабатываемый стабилизатор ТС-8 в смеси с промышленным Н-1 также весьма эффективен ($E_д$ повышается до 186 кДж/моль).

Дериватографические данные по этим стабилизирующим системам находятся в хорошем соответствии с физико-механическими испытаниями пленочных и литьевых полиамидных композиций, результаты которых изложены выше. Обнаруженный в проведенных исследованиях синергизм действия пространственно-затрудненных аминов с вторичными ароматическими аминами, вероятно, можно объяснить тем, что один компонент смеси (ПЗА) эффективно обрывает кинетические цепи по реакции $ROO^{\cdot}+1nH \rightarrow ROOH+1n^{\cdot}$ (радикал $1n^{\cdot}$ – малоактивен), а другой компонент (например, дифениламин) активно разрушает образующиеся гидропероксиды по реакции: $ROOH+1nH \rightarrow ROO^{\cdot}+H_2O+1n^{\cdot}$ или $ROOH+1n^{\cdot} \rightarrow RO^{\cdot}+1nOH$, тем самым дополнительно ингибируя процесс термоокислительной деструкции. Для подтверждения этой гипотезы необходимо в дальнейшем провести детальные исследования по анализу и установлению структуры газообразных и твердых продуктов деструкции полиамида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны оптимальные схемы синтеза пространственно-затрудненных аминов – перспективных фото- и термостабилизаторов полимеров. В отличие от зарубежных технологий синтез ПЗА осуществляется по упрощенным технологическим схемам, в результате чего сокращены стадии получения конечных продуктов, уменьшен расход органических реагентов и растворителей, улучшен выход промежуточных и конечных продуктов.

С помощью информативных экспресс-методов определены стабилизаторы полиолефинов, превосходящие по эффективности промышленные стабилизаторы Chimassorb 944, Uvinul 5050H, Hostavin-System. Выявлены особенности применения метода ИК-спектроскопии для оценки стабилизаторов, имеющих карбонильные группы, и показано, что достоверные результаты по оценке эффективности стабилизаторов класса ПЗА методом ИКС можно получать лишь на глубоких стадиях деструкции полимера.

Методом электронного парамагнитного резонанса подтверждено, что введенные в полимерную матрицу ПЗА образуют при их фото- и термоокислении стабильные нитроксильные радикалы, препятствующие деструкции полимера. Исследовано влияние природы заместителей пиперидинового цикла синтезированных ПЗА на их стабилизирующую активность. На примере орто- и пара-замещенных пиперидинилфталатов показано, что степень активности образующегося ПЗА зависит от стабильности образующегося из амина нитроксильного радикала вследствие

увеличения вероятности взаимодействия парамагнитных центров в бирадикалах. Разработаны рецептуры и определены температурные режимы получения концентратов наиболее эффективных стабилизаторов ПЭ и ПП для переработки стабилизированных композиций в сельскохозяйственную ПЭ-пленку и ПП покровный материал «Спанбонд».

Проведено ранжирование ПЗА по эффективности подавления термодеструкции полиамида-6. Показано, что смешение в различных соотношениях ПЗА между собой, а также ПЗА с амидами и фенолами не повышает эффективность лучшего компонента смеси. Смеси ПЗА с вторичными ароматическими аминами обладают ярко выраженным синергизмом. Получены опытно-промышленные образцы литьевых полиамидных изделий и жгутовых текстурированных нитей, проведены их испытания, подтвердившие повышенную термостабильность разработанных полиамидных композиций и их перспективность для промышленного внедрения.

Полученные научные и практические результаты являются основой для проведения дальнейших исследований по выяснению механизма действия ПЗА и синергических добавок в полимерах, изучению продуктов термолиза ПЗА и стабилизированных полимерных композиций на различных стадиях термического разложения с целью проведения целенаправленного синтеза высокоэффективных соединений пиперидинового ряда в качестве стабилизаторов полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые направления в области синтеза и применения пространственно-затрудненных аминов: Обзорн. инф. / Сер. Химикаты для полимерных материалов. М., 1983.

2. Синтез и области применения триацетонамина: Обзорн. инф. Сер. Вспомогательные вещества для полимерных материалов. НИИ ТЭХИМ. М., 1977.

3. *Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986.

4. *Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982.

5. *Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Пластические массы. 1998. № 7. С. 25–26.

6. *Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р.* // Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. Мн., 1977. Вып. V. С. 64–67.

7. *Smolak L. J., Prokopczuk N. R., Prokopowicz W. P., Klimovcova I. A.* // Nowe kierunki modyfikacji i zastosowan tworzyw sztucnych:VII Konferencja Naukovo-Techniczna, Rydzyna. Poznan, 1998. S. 267–274.

8. *Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хаппугалле Г и др.* // Полимерные композиты 98: Сб. тр. междунар. науч.-техн. конференции. ИММС НАНБ. Гомель, 1998. С. 85–88.

9. *Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Докл. НАН Беларуси. 1998. Т. 42, № 6. С. 65–68.

10. *Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Ресурсосбережение, энергосбережение, компьютеризация в нефтяной и нефтехимической промышленности: Тр. 1-й междунар. науч.-практ. конференции. Новополоцк, 1998. С. 100–107.

11. *Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. Мн., 1998. Вып. VI. С. 37–40.

12. *Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 2. С. 93–95.

13. *Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П. и др.* // Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. Мн., 1999. Вып. VII. С. 37–40.

14. *Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Материалы. Технологии. Инструменты. Т. 4, № 4. С. 52–55.

15. *Смаляк Л. Ю., Пракапчук М. Р., Пракаповіч У. П., Клімаўцова І. А.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 4. С. 108–111.

16. *Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П.* // III Респ. науч.-техн. конференция «Новые материалы и технологии НОМАТЕХ-98». Минск, 21–22 мая 1998: Тез. докл. (спец. выпуск: Материалы. Технологии. Инструменты). Мн., 1998.Т. 3, № 2. С. 93.

17. *Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы конф. Мн., 1998. С. 157–159.

18. *Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Прокопович В. П. и др.* Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы конф. Мн., 1998. С. 183–185.

19. *Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р.* Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. 9-й междунар. конф. молодых ученых. Казань, 1998. С. 121.

20. *Прокопчук Н. Р.* Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава. Киев, 1989.

21. *Хапугалле Г., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. Мн., 1997. Вып. V. С. 71–74.

22. *Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хапугалле Г.* Разработка импортзамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: Материалы конф. Мн., 1997. С 11–13.

23. *Прокопчук Н. Р., Хапугалле Г., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // III Респ. науч.-техн. конференция «Новые материалы и технологии НОМАТЕХ-98». Минск. 21–22 мая 1998: Тез. докл. (спец. выпуск: Материалы. Технологии. Инструменты). 1998. Т. 3. № 2. С. 87.

24. *Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хапугалле Г.* и др. // Полимерные композиты 98: Сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. ИММС НАНБ. Гомель, 1998. С.85–88.

25. *Хапугалле Г., Прокопчук Н. Р., Шостак Л. М.* и др. // Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. Мн., 1998. Вып. VI. С. 33–37.

26. *Хапугалле Г., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И.А.* Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 1. С. 114–119.

27. *Прокопчук Н. Р., Хапугалле Г., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Сб. тр. БГТУ. Сер. Химия и химическая технология. Мн., 1999. Вып. VII. С. 94–97.

28. *Прокопчук Н. Р., Смоляк Л. Ю., Хапугалле Г.* // Материалы. Технологии. Инструменты. 2000. Вып. VIII. С. 17–29.

29. *Хапугалле Г., Прокопчук Н. Р., Прокопович В. П., Климовцова И. А.* // Материалы IX конф. по деструкции и стабилизации полимеров. Москва, 14–19 апреля 2001. М., 2001. С. 210–211.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 661.728.858:532.78

Д. Д. ГРИНШПАН, С. М. ТРЕТЬЯКОВА, Т. А. САВИЦКАЯ,
Н. Г. ЦЫГАНКОВА, С. Е. МАКАРЕВИЧ

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФОАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для производных целлюлозы, таких как гидроксипропилцеллюлоза, диацетат, триацетат, ацетобутират и другие установлена возможность формирования жидкокристаллического порядка в расположении анизометричных макромолекул в среде соответствующего растворителя при достижении критической концентрации, индивидуальной для каждого полимера [1–7].

Нами впервые в качестве производного целлюлозы, образующего жидкокристаллические (ЖК) структуры, предложено использовать полиэлектролит – натриевую соль сульфоацетата целлюлозы (Na-САЦ), полученную путем гомогенного синтеза [8]. Синтезированная Na-САЦ чрезвычайно хорошо растворяется в воде с образованием высококонцентрированных растворов (до 58 масс. %), которые проявляют устойчивое двойное лучепреломление. В стационарном состоянии и при течении они переливаются всеми цветами радуги: от желто-красного до фиолетового, что является одним из внешних признаков образования холестерической мезофазы [1]. Для регистрации жидкокристаллического упорядочения в водных растворах натриевой соли сульфоацетата целлюлозы в настоящей работе нами впервые были проведены поляризационно-микроскопические и реологические исследования ее водных растворов в широком интервале концентраций.

При этом установлено, что водные растворы Na-САЦ до концентрации 2 масс. % визуально прозрачны и изотропны; в области концентраций 2÷42 масс. % также изотропны, но уже не прозрачны, что указывает на имеющую место ассоциацию макромолекул без формирования определенного порядка в их расположении. Дополнительным свидетельством начала ассоциации макромолекул в растворах с 2 %-ной концентрацией являются результаты определения концентрации кроссовера в растворах Na-САЦ, которая оказалась равной 1,93 г/дл.

В растворах с концентрацией 42 масс. % появляются первые признаки образования упорядоченных надмолекулярных структур в виде отдельных сферолитов (рис. 1, *а*), которые при увеличении концентрации до 49 масс. % укладываются в сферолитные ленты и более сложные структурные образования (рис. 1, *б*, *в*). Образовавшиеся сферолиты имеют четко выраженную кольцевую структуру, пересеченную мальтийским крестом. Длительное (в течение месяца) хранение этих растворов при 278 К приводит к четкому расслоению раствора на прозрачную и

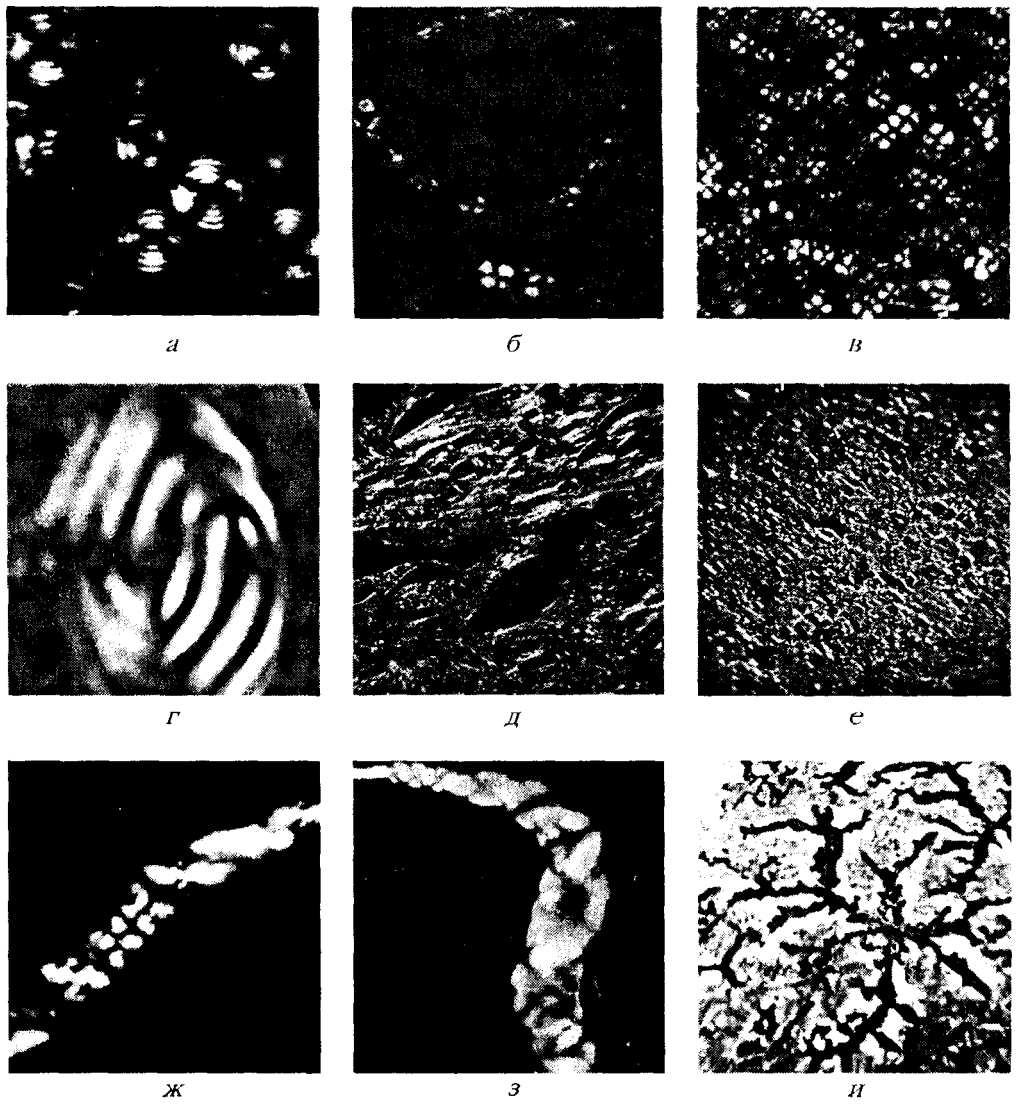


Рис. 1. Микрофотографии структур, возникающих в водных растворах САЦ при 293 К

мутную фазы, которые, по литературным данным [1], соответствуют в структурном отношении изотропной и анизотропной фазам. Появление двухфазной области в растворах Na-САЦ свидетельствует, во-первых, о том, что генерирование мезофазы Na-САЦ связано с геометрической анизотропией полимерной цепи как таковой, а не с изменением ее конформации в процессе концентрирования раствора, и, во-вторых, о том, что переход в ЖК-состояние в этой области концентраций происходит лишь частично [7].

При более высоких концентрациях (выше 52 масс. %) раствор Na-САЦ представляет в структурном отношении жидкокристаллическую матрицу, содержащую небольшие области изотропных включений (рис. 1, *д*), которые полностью исчеза-

ют при дальнейшем увеличении концентрации раствора до предельно достижимой (58 масс. %). В этом случае на микрофотографиях регистрируется конфокальная текстура раствора (рис. 1, *е*), которая при сдвиге покровного стекла переходит в планарную. Кроме того, нами была зафиксирована специфическая для холестерических жидких кристаллов текстура типа «отпечатков пальцев» в области концентраций 50÷52 масс. % (рис. 1, *г*).

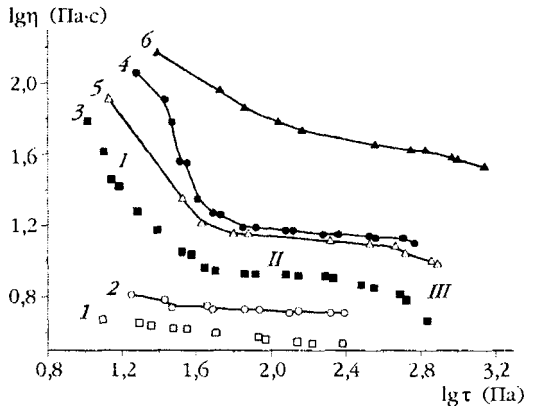


Рис. 2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для водных растворов Na-САЦ с концентрацией, масс. %: 42 (*1*); 48 (*2*); 50 (*3*); 52 (*4*); 52,5 (*5*); 58 (*6*)

Известно [11], что помимо оптических свойств подтверждением ЖК-природы растворов полимеров являются также характерные реологические свойства, в частности, наличие предела текучести и отсутствие области постоянства вязкости на реологических кривых. На реограммах вязкости (рис. 2) растворов Na-САЦ в области концентраций, где формируется ЖК-фаза, проявляются все отмеченные особенности реологических свойств ЖК-систем: область резкого уменьшения вязкости при малых напряжениях сдвига (*I*), квазиньютоновский участок (*II*) и структурная ветвь (*III*), соответствующая молекулярному течению с ориентацией в потоке (кривые 3–5). Переход к полностью анизотропному раствору ($c = 58$ масс. %) сопровождается исчезновением третьего участка на кривой течения, т. е. структурной ветви. В то же время, как видно из рис. 2, растворы Na-САЦ с концентрацией 42 и 48 масс. % при сдвиговом деформировании проявляют аномально-вязкое поведение, характерное для структурированных систем.

Построенная по данным реологических исследований концентрационная зависимость вязкости для растворов Na-САЦ имеет характерный для ЖК-систем максимум [11] при концентрации, равной 52 масс. % (рис. 3). При увеличении температуры от 293 К до 323 К максимум смещается в область 52,5 масс. %. Высота максимума имеет тенденцию к уменьшению при увеличении скорости сдвигового деформирования, что свидетельствует о разрушении ЖК-доменов при этом типе внешнего воздействия на систему и о самопроизвольности процесса упорядочения макромолекул Na-САЦ в растворе в его отсутствие. Восходящая ветвь зависимости $\lg\eta = f(c)$ относится к изотропным растворам, в которых начинают зарождаться элементы упорядоченных структур (рис. 1, *а*, *б*). Максимум вязкости характерен для момента, когда происходит инверсия изо- и анизотропной фаз (рис. 1, *д*). Нисходящая ветвь концентрационной зависимости вязкости описывает поведение растворов, в которых объемная доля изотропной фазы резко уменьшается. При концентрации 52,5 масс. % и выше раствор полностью анизотропен (рис. 1, *е*) и вязкость вновь возрастает.

На рис. 4 представлена температурная зависимость вязкости растворов Na-САЦ различной концентрации. В однофазных системах при концентрации Na-САЦ 42 и

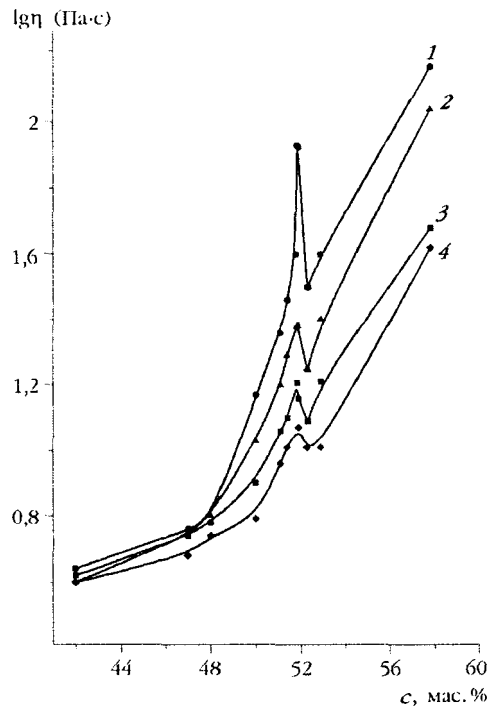


Рис. 3. Зависимость вязкости растворов Na-САЦ от концентрации при 293 К и напряжении сдвига 25 Па (*1*); 40 Па (*2*); 250 Па (*3*); 660 Па (*4*)

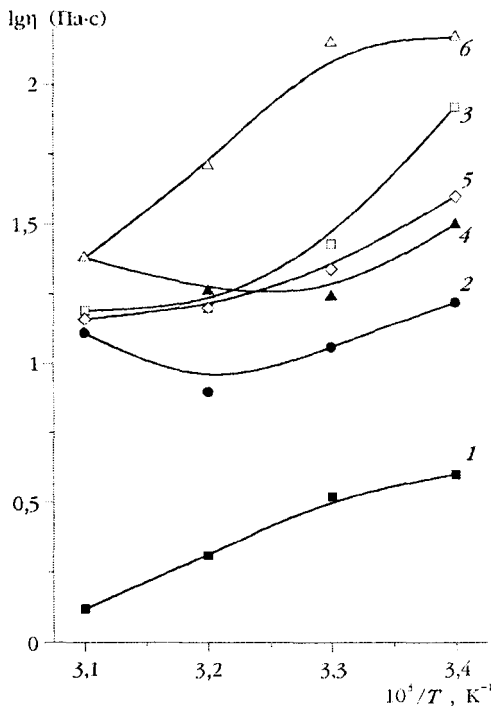


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов Na-САЦ с концентрацией, масс. %: 42 (*1*); 50 (*2*); 52 (*3*); 52,5 (*4*); 53 (*5*); 58 (*6*) от температуры при напряжении сдвига 25,1 Па

58 масс. % вязкость закономерно уменьшается с увеличением температуры, а для двухфазных растворов (c = 50÷52,5 %) температурная зависимость имеет экстремальный характер, отмеченный также и для других ЖК-систем [11]. Минимум на температурной зависимости вязкости можно объяснить следующим образом. При повышении температуры идут два конкурирующих процесса: уменьшение вязкости, обусловленное интенсификацией теплового движения, и ее увеличение за счет возрастания объемной доли изотропной фазы в системе. Когда начинает доминировать второй процесс, вязкость после прохождения через минимум вновь увеличивается.

Таким образом, проведенное параллельное исследование структурных превращений и реологических свойств водных растворов Na-САЦ в широком диапазоне концентраций показало, что новое производное целлюлозы проявляет свойство самопроизвольного ЖК-упорядочения, которое при температуре 293–323 К максимально реализуется при концентрациях полимера в растворе более 52÷52,5 масс. %.

В соответствии с существующими теориями по жидкокристаллическому состоянию полимеров первичным фактором, контролирующим образование ЖК-фазы, является жесткость и геометрия полимерной цепи. Это условие может выполнять-

ся как за счет непосредственно термодинамической жесткости макромолекулы, так и в результате взаимодействия полимера с растворителем.

Поведение Na-САЦ в разбавленных растворах обусловлено явлением полиэлектролитного набухания, которое делает невозможным определение характеристической вязкости и молекулярной массы непосредственно в водных растворах. Увеличение ионной силы раствора за счет введения низкомолекулярного электролита NaCl позволяет подавить полиэлектролитные эффекты, связанные с диссоциацией ионогенных групп полимера, и, как видно из рис. 5, минимальная концентрация соли, необходимая для этого, c_{NaCl} = 0,025 моль/л.

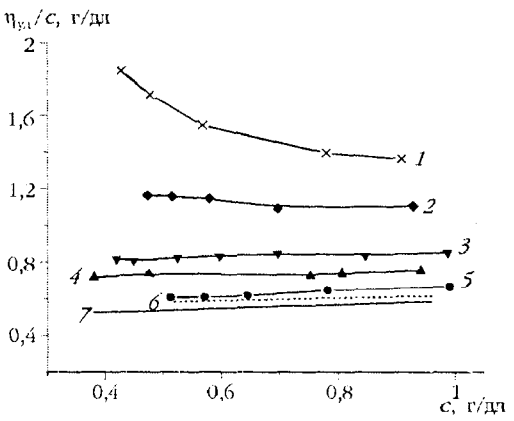


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора Na-САЦ при различном содержании NaCl в воде: *1* – 0,00; *2* – 0,025М; *3* – 0,05М; *4* – 0,10М; *5* – 0,20М; *6* – 1,00М; *7* – 2,00 М

Таблица 1

Влияние концентрации хлорида натрия на характеристическую вязкость и константу Хаггинса водных растворов Na-САЦ

c_{NaCl}, моль/л	0,025	0,05	0,1	0,2	1
$[\eta]\pm0,01$	0,81	0,71	0,55	0,51	0,48
$K_x\pm0,01$	0,04	0,05	0,10	0,18	0,25

В табл. 1 представлены результаты определения характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса для Na-САЦ в солевых растворах. Из данных таблицы видно, что при увеличении концентрации NaCl от 0,025 до 1 моль/л происходит уменьшение $[\eta]$ и увеличение K_x, т. е. добавление низкомолекулярного электролита, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению отталкивания одноименно заряженных участков цепи Na-САЦ и, соответственно, к сворачиванию макромолекул полимера.

По значениям характеристической вязкости в соответствии с вискозиметрическим критерием Дебая была рассчитана концентрация кроссовера ($c_{кр}$):

$$c_{кр} = 1/[\eta]. \quad (1)$$

Оказалось, что рассчитанное значение $c_{кр}$ = 2 г/дл близко по величине к экспериментально определенным концентрациям кроссовера: $c_{кр}$ в воде – 1,93 г/дл; $c_{кр}$ в 0,2М NaCl – 2,14 г/дл.

Далее, воспользовавшись полученными значениями $c_{кр}$, мы рассчитали значение сегмента Куна по формуле, предложенной Папковым на основании модельных представлений структуры умеренно-концентрированных растворов в виде плотно упакованных шаров [12]:

$$\langle h^2\rangle^{1/2} \approx (2{,}05 \cdot M/c_{кр})^{1/3} \cdot 10, \quad (2)$$

$$\langle h^2\rangle^{1/2} = 2a^2 \cdot (L/a - 1 + \exp(-L/a)), \quad (3)$$

$$A = 2a, \quad (4)$$

где $<h^2>^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, M – молекулярная масса полимера, $c_{кр}$ – концентрация кроссовера, L – контурная длина макромолекул, A – сегмент Куна, a – персистентная длина.

Оценив, таким образом, величины сегмента Куна, являющегося параметром термодинамической жесткости макромолекулы, мы получили для Na-САЦ следующие значения: в воде A = 139 Å, в 0,2М NaCl A = 129 Å. На основании полученных данных можно определить объемную долю полимера, при которой реализуется переход в ЖК-состояние по приближенному уравнению Флори (5):

$$\varphi_2 \approx 8/x\ (1 - 2/x), \qquad (5)$$

где x – осевое отношение, φ_2 – объемная доля полимера;

$$x = A/d, \qquad (6)$$

где A – сегмент Куна, d – диаметр макромолекулы.

При этом было установлено хорошее соответствие теоретических и экспериментальных значений φ_2 в воде и 0,2М NaCl. Так, теоретическое значение φ_2 в воде равно 0,37; в 0,2М NaCl φ_2 = 0,42, а величина φ_2, определенная экспериментально, в обоих случаях составляет 0,39.

Нами были также найдены условия получения различных форм сульфоацетата целлюлозы, содержащих низкомолекулярные противоионы: H^+, Li^+, Na^+, K^+ и Ca^{2+} и их водных растворов.

Для синтезированной полимерной кислоты и всех солей (за исключением калиевой) впервые зафиксировано самопроизвольное возникновение в сверхконцентрированных растворах (30–70 %) мезофазных структур: кольцевых сферолитов, сферолитных лент и их агрегатов (рис. 1). Установленный факт самоупорядочения макромолекул сульфоацетата целлюлозы в водородной, литиевой и натриевой форме можно объяснить положительной гидратацией противоионов H^+, Li^+ и Na^+, не препятствующей упорядоченной ассоциации макромолекул. В случае калиевой соли сульфоацетата целлюлозы вследствие отрицательной гидратации ионов калия самопроизвольное упорядочение макромолекул становится, по-видимому, невозможным.

По результатам вискозиметрических исследований были также определены основные гидродинамические характеристики H^+, Li^+, K^+ и Na^+ – форм сульфоацетата целлюлозы в разбавленных водных и водно-солевых растворах (табл. 2).

Как следует из данных табл. 2, при увеличении радиуса низкомолекулярного противоиона возрастает величина произведения $[\eta]\cdot K_x\cdot C_{кр}$ и одновременно возрастает концентрация, соответствующая появлению упорядоченных структур в концентрированных растворах (C^*). Анализируя гидродинамические характеристики водно-

Таблица 2

Гидродинамические характеристики растворов сульфоацетата целлюлозы с различными противоионами

Противоион	$[\eta]$	K_x	$C_{кр}$	$[\eta]\cdot K_x\cdot C_{кр}$	C^*, масс. %
H^+	0,03	0,26	2,00	0,02	30
Li^+	0,72	0,13	1,77	0,17	35
Na^+	0,51	0,18	2,14	0,20	45
K^+	0,66	0,24	2,10	0,33	-

солевых растворов САЦ, мы пришли к заключению, что величина такого параметра, как $[\eta]\cdot K_x\cdot C_{кр}$, может быть критерием возможности ЖК-упорядочения в концентрированных растворах САЦ, при этом она не должна превышать значения 0,2.

В заключение следует отметить, что САЦ дополняет ряд известных производных целлюлозы, способных к формированию жидкокристаллического порядка в растворах, при этом разнообразие ЖК-структур определяется как концентрацией раствора, так и природой низкомолекулярного противоиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Werbowij R. S., Gray D. G.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.). 1976. V. 34. P. 97.
2. *Dayan S., Gill J. M., Sixou P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 1527.
3. *Aharoni S. M.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.). 1980. V. 56. P. 237.
4. *Савченко Н. А., Ханчич О. А., Диброва А. К., Гуль В. Е.* // Хим. волокна. 1997. № 5. С. 25.
5. *Иовлева М. М., Бандурян С. Н.* // Хим. волокна. 1995. № 2. С. 9.
6. *Dave V., Wang J. Z., Glasser W. G., Dillard D. A.* // J. Polym. Sci. Pt. B. 1994. V. 32. P. 1105.
7. *Куличихин В. Г., Голова Л. К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
8. *Гриншпан Д. Д., Емельянов Ю. Г., Капуцкий Ф. Н.* // Химия древесины. 1987. № 1. С. 30.
9. *Павлов Г. Н., Гриншпан Д. Д., Павлов А. Н., Степченкова Т. А., Макаревич С. Е.* // Химия древесины. 1992. № 4–5. С. 12.
10. Аналитический контроль производства искусственных волокон: Справ. пособие. М., 1986.
11. *Папков С. П., Куличихин В. Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977.
12. *Папков С. П.* // Высокомолекулярные соединения. 1982. Т. 24 Б, № 11. С. 869.

64. Зак. 2459.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 661.183.2:66.063.67

Т. Н. НЕВАР, Т. А. САВИЦКАЯ, Н. Г. ЦЫГАНКОВА, Д. Д. ГРИНШПАН

ПРОБЛЕМА УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСИЙ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ЕЕ РЕШЕНИЕ

Активированные угли (АУ) благодаря развитой удельной поверхности широко используются как сорбенты в промышленности для очистки воздуха и газов, обесцвечивания жидкостей и растворов, для фильтрации воды, водных и водноорганических сред [1]. Исключительную роль сорбционные методы с применением АУ играют в медицине при лечении ряда заболеваний. В клинике активированные угли широко используются для очистки крови (гемосорбция), инфицированных ран и трофических язв (аппликационная сорбция), а также при лечении перитонитов, острых и хронических отравлений, заболеваний печени, сердечно-сосудистых, онкологических и психоневрологических заболеваний, аутоиммунных недугов и т. д. [2–4].

Во всех областях использования АУ к твердым формам на его основе предъявляется требование механической прочности, предотвращающей пылевыделение и загрязнение жидкой и газовой фазы частицами угля. К сожалению, стремление изготовить очень прочные угольные таблетки или гранулы привело к тому, что все известные на сегодняшний день твердые формы АУ не подвергаются самопроизвольному диспергированию в водной среде и не образуют устойчивые суспензии.

В то же время проблема получения устойчивых суспензий АУ возникает, например, в связи с его применением в медицине в качестве энтеросорбента или в качестве сорбента и одновременно коагулянта при очистке воды. В этом случае от способности препаратов АУ к самопроизвольному диспергированию с образованием устойчивой суспензии зависит эффективность использования сорбционной поверхности АУ для извлечения токсинов и ядов из организма или вредных органических веществ и неорганических ионов, а также бактерий из загрязненной воды.

Решение этой проблемы может быть осуществлено путем создания таблеток или гранул, способных при контакте с водой образовывать угольные суспензии, устойчивость которых надежно обеспечивается одновременным действием кинетических и термодинамических факторов [5]. Для этой цели в лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки НИИ ФХП БГУ впервые было предложено использовать для изготовления угольных таблеток и гранул новое полимерное связующее на основе водорастворимого производного целлюлозы (ВРПЦ), содержащего ионогенные группы. В присутствии этого целлюлозного полиэлектролита образуется устойчивая угольная суспензия. При этом под термином «устойчивость» подразумевается способность системы к сохранению во времени первоначального распределения частиц по объему и степени дисперсности.

Известно, что угольные дисперсии являются полидисперсными, а их устойчивость определяется процессами агрегации и седиментации частиц [6, 7]. В данной работе представлены результаты исследования агрегативной и седиментационной устойчивости водных суспензий АУ в присутствии различных полимерных связующих: ВРПЦ, поливинилового спирта (ПВС), карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), метилцеллюлозы (МЦ), поливинилпирролидона (ПВП), крахмала.

Объектами исследования служили активированный волокнистый уголь АУТ-МИ, выпускаемый Светлогорским ПО «Химволокно», и угольные таблетки на его основе, содержащие вышеупомянутые полимерные связующие. Устойчивость суспензий во времени оценивали с помощью седиментометрического анализа, согласно методике [8], на седиментометре Фигуровского. Кроме того, весовым методом находили содержание в суспензии угольных частиц, не оседающих в течение 30 сут и имеющих, следовательно, истинно коллоидную степень дисперсности (размер частиц $\leq 10^{-7}$ м).

Адсорбционную активность угольных препаратов по отношению к метиленовому голубому, который моделирует класс низкомолекулярных токсинов с молекулярной массой до 500 Д, определяли по величине предельной адсорбции (Γ_∞) в соответствии со стандартной методикой [9]. Оценку гидрофильно-гидрофобных свойств угольных частиц, стабилизированных полимерами, оценивали по характеру их распределения между водной и органической (хлороформ) фазами.

Нами был проведен седиментационный анализ 20 суспензий. Как следует из данных рис. 1, *а*, для исходного угля АУТ-МИ характерно полимодальное распределение частиц по размерам, а суспензия таблеток на его основе, содержащих 12,5 % ВРПЦ, описывается практически унимодальным распределением (рис. 1, *г*). При этом было установлено, что с увеличением содержания ВРПЦ в таблетках АУ значительно повышается стабильность образуемых ими водных суспензий и сужается интервал радиусов частиц суспензии от 4–22 мкм (для исходного угля) до 4–9 мкм (для таблеток).

Очевидно, что ВРПЦ играет роль высокомолекулярного стабилизатора дисперсии угольных частиц за счет адсорбции на их поверхности. Можно предположить, что адсорбционные слои этого полимера, представляющего собой по химическому составу полиэлектролит, формируют стерический энергетический барьер, отвечающий за стабилизацию частиц угля и препятствующий агрегации последних. В пользу такого предположения свидетельствует повышение агрегативной устойчивости суспензий с увеличением количества ВРПЦ в таблетке, а также рост при этом содержания в суспензии частиц, не оседающих в течение 30 и более суток, а следовательно, имеющих радиус 0,1 мкм, т. е. истинно коллоидную степень дисперсности. Количество таких частиц зависит от содержания связующего в таблетке и может достигать 13,5 % (табл. 1). В исходном угле содержание коллоидных частиц составляет всего 0,7 %. Было также установлено, что дифференциальные кривые для суспензий таблеток с ВРПЦ практически не изменяются после тридцати суток хранения суспензий в изотермических условиях. Данное обстоятельство указывает на то, что суспензии в этом временном интервале агрегативно устойчивы.

Для сравнения была изучена седиментационная устойчивость суспензий таблеток, полученных с применением традиционных полимерных связующих – ПВС, МЦ, КМЦ, ПВП и крахмала, которые, так же как и ВРПЦ, способны адсорбиро-

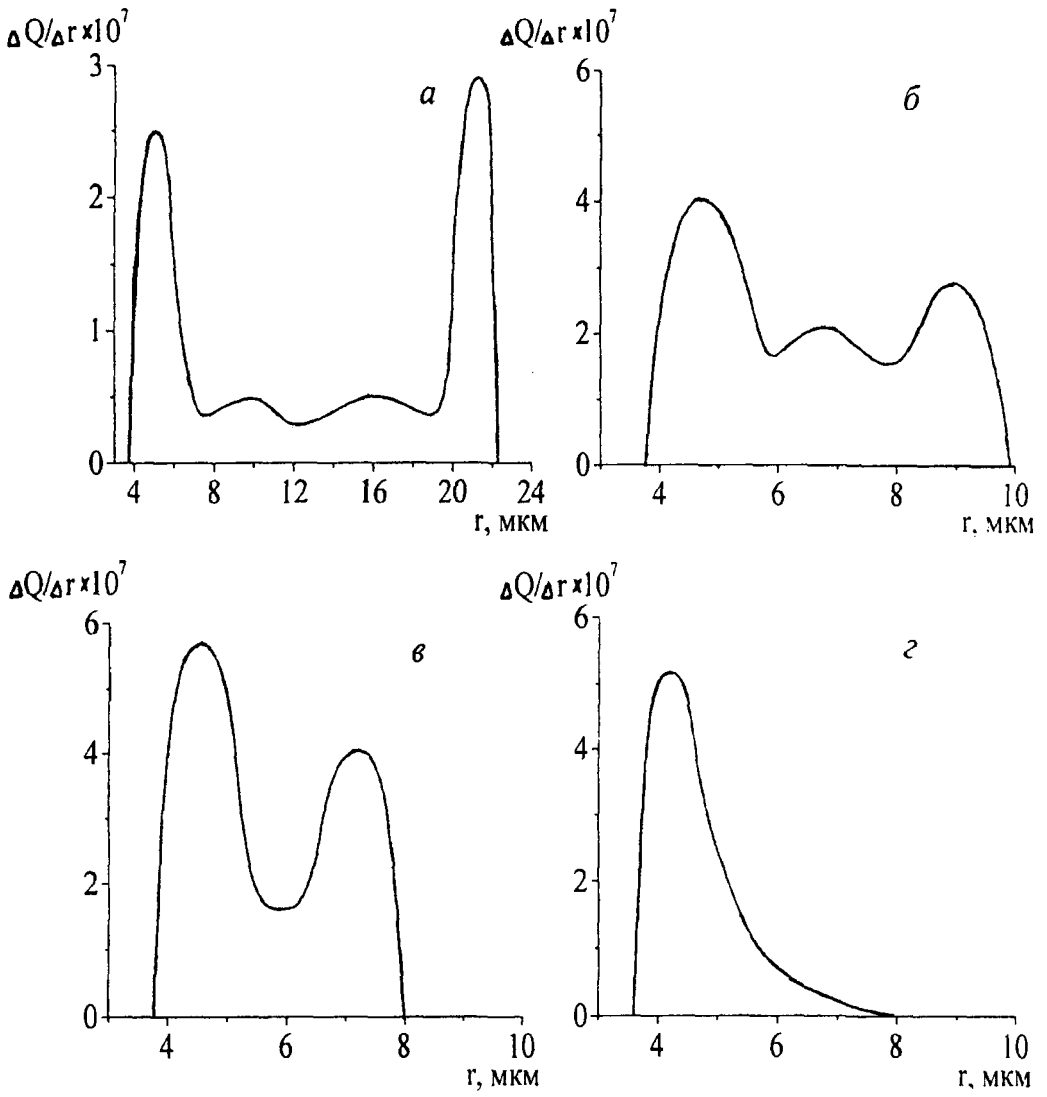


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для суспензий угольных таблеток на основе угля АУТ-МИ при содержании ВРПЦ 0 % (*а*), 5,0 % (*б*), 9,0 % (*в*), 12,5 % (*г*)

ваться на поверхности угольных частиц, стабилизируя их суспензию. На рис. 2 представлены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для суспензий АУ, стабилизированных различными полимерами. Как следует из данных рис. 2, ни один из полимеров не дает практически унимодального распределения, а наиболее широкое распределение частиц по размерам имеют таблетки с ПВП.

Было также установлено, что все таблетки, за исключением таблеток, содержащих ВРПЦ, ПВП и КМЦ, самопроизвольно не диспергируются и не образуют устойчивых водных суспензий, что подтверждают данные определения коллоидной степени дисперсности (см. табл. 1).

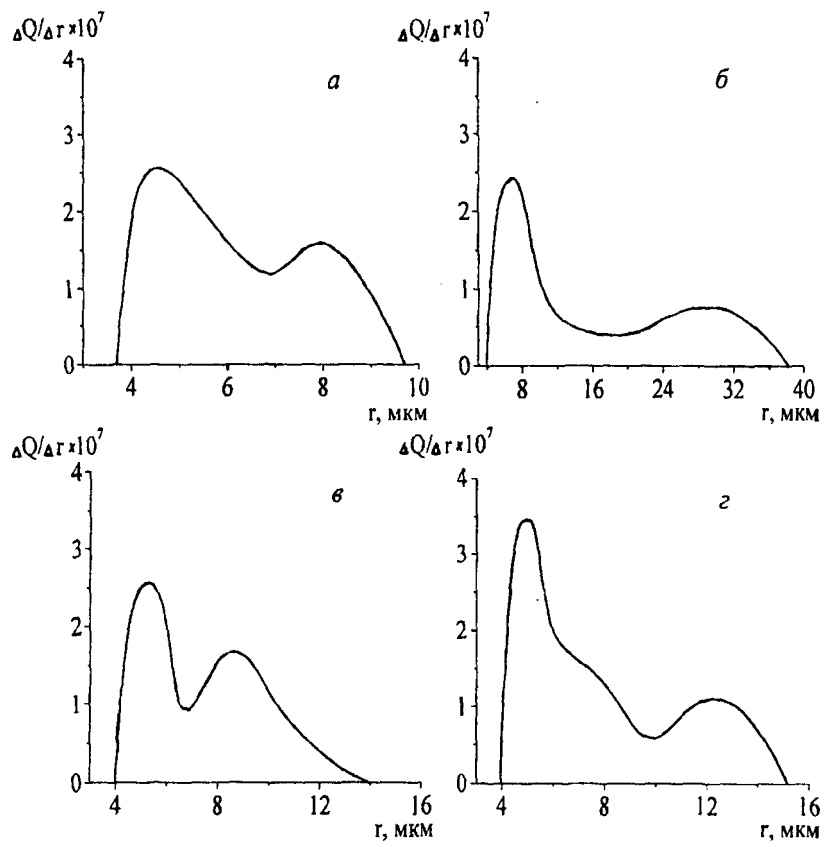


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для суспензий угольных таблеток на основе угля АУТ-МИ, содержащих КМЦ (*а*), ПВП (*б*), крахмал (*в*), ПВС (*г*)

Таблица 1

Содержание частиц, имеющих коллоидную степень дисперсности, в суспензиях угольных таблеток

Состав таблеток	Содержание полимерного связующего*, % масс.	Содержание коллоидных частиц в суспензии ±0,1, %
Уголь – ВРПЦ	5	3,7
	7	5,6
	9	7,8
	12	11,5
	14	13,5
Уголь – ПВС	3	0,1
Уголь – МЦ	5	0,5
Уголь – крахмал	8	0,9
Уголь – КМЦ	3	1,1
Уголь – ПВП	25	24,8

* Содержание синтетических полимеров в таблетках подобрано экспериментально. Это минимальное количество, обеспечивающее формуемость угольной массы и механическую прочность таблеток.

Наличие у таблеток с ВРПЦ, ПВП и КМЦ *способности* к самопроизвольному диспергированию можно связать со значительной гидрофилизацией поверхности угольных частиц адсорбционными слоями этих полимеров. Причем если в случае ВРПЦ и КМЦ повышенное сродство к воде обеспечивается присутствием в макромолекулах этих полимеров ионогенных групп, то в случае ПВП – его чрезвычайно высокой концентрацией в адсорбционном слое (содержание ПВП в таблетках достигает 50 %, что в 6–15 раз больше, чем в случае других связующих). Для таблеток, стабилизированных этими полимерами, установлено и наибольшее сродство частиц дисперсной фазы к дисперсионной среде. Об этом свидетельствуют результаты изучения характера распределения частиц между водной и органической фазами. Из данных рис. 3, *а* следует, что частицы таблеток, содержащих ВРПЦ, МЦ, КМЦ и ПВП, первоначально концентрируются в водной фазе (цилиндры *2*, *4*, *5*), частицы суспензии исходного угля располагаются в фазе хлороформа, а частицы таблеток с ПВС в обеих фазах одновременно (цилиндры *1* и *3*). По истечении суток (рис. 3, *б*) суспензия таблеток с МЦ, КМЦ и ПВС (цилиндры *3*, *4*, *5*) разрушается как в водной, так и в органической фазах. Лишь на границе раздела фаз формируется рыхлый осадок. Устойчивая суспензия в водной фазе сохраняется только в случае таблеток, содержащих ВРПЦ (цилиндр *2*) и ПВП (аналогично цилиндру *2*). Это однозначно свидетельствует о том, что ВРПЦ и ПВП придают частицам угля гидрофильные свойства, поскольку частицы нестабилизированного полимерами угля с самого начала эксперимента располагаются в органической фазе, а затем – на границе раздела водной и органической фаз (цилиндр *1*).

При одинаковой гидрофилизации поверхности частиц угля адсорбированными макромолекулами ПВП и ВРПЦ наличие ВРПЦ в таблетках не только не снижает адсорбционную способность активированного угля по отношению к метиленовому голубому, но и повышает ее, в то время как активность таблеток с ПВП значительно ниже, чем у исходного угля. Это дополнительно отличает ВРПЦ от всех исследованных полимерных связующих (табл. 2).

Таблица 2

Адсорбция метиленового голубого исходным углем и угольными таблетками с различными полимерными связующими

Состав адсорбента	$\Gamma_\infty \pm 10$, мг/г
Уголь (партия А)	480
Уголь – ПВП	340
Уголь – ПВС	400
Уголь – крахмал	400
Уголь – МЦ	410
Уголь – КМЦ	490
Уголь – ВРПЦ	540

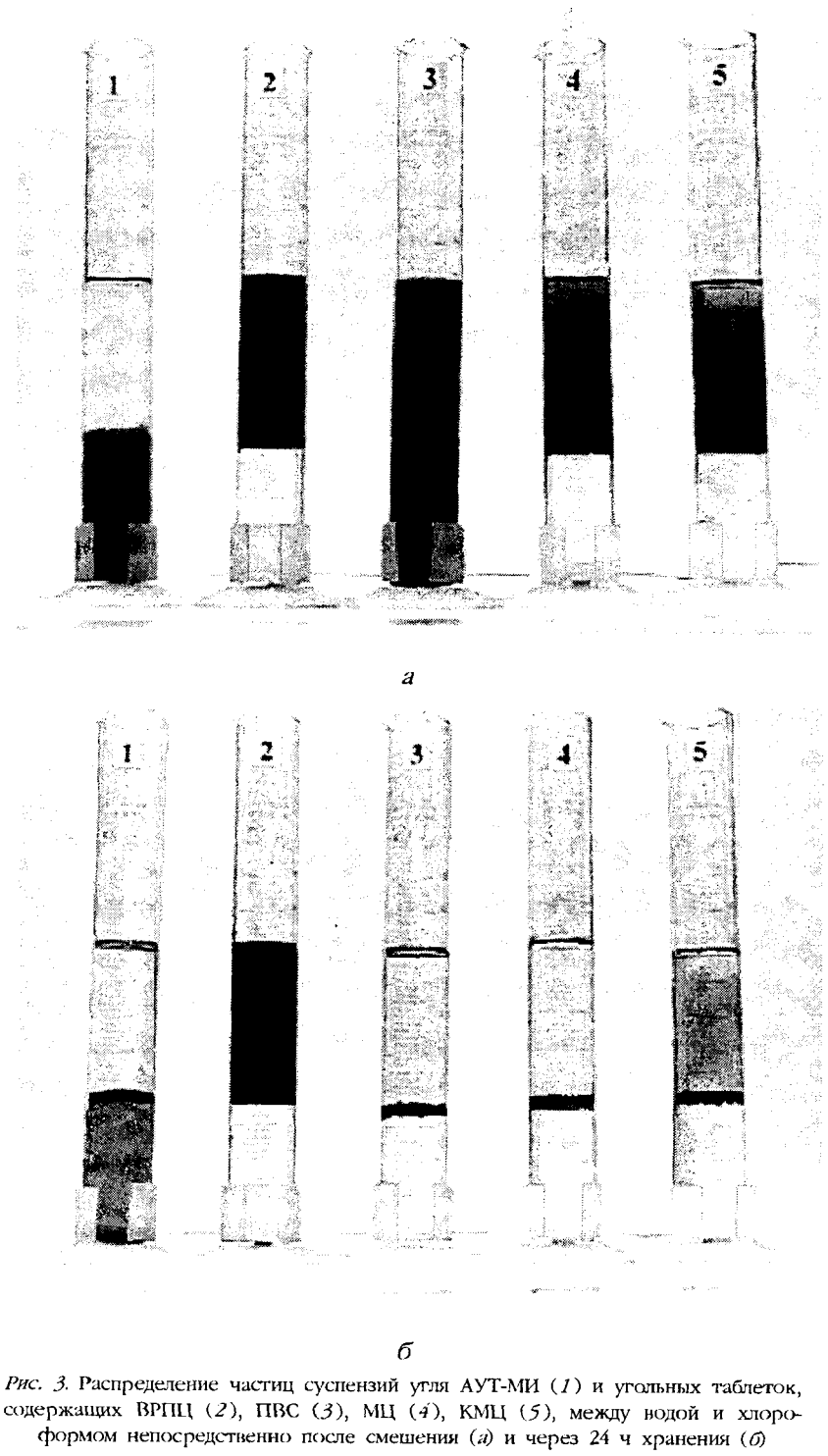


Рис. 3. Распределение частиц суспензий угля АУТ-МИ (*1*) и угольных таблеток, содержащих ВРПЦ (*2*), ПВС (*3*), МЦ (*4*), КМЦ (*5*), между водой и хлороформом непосредственно после смешения (*а*) и через 24 ч хранения (*б*)

ВЫВОДЫ

1) На основании результатов седиментационного анализа водных суспензий угольных таблеток, содержащих различные полимерные связующие, установлено, что угольные таблетки, в состав которых в качестве связующего входит ВРПЦ, отличаются очень высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью образованных ими водных суспензий.

2) Показано, что в присутствии ВРПЦ часть частиц суспензии переходит в область коллоидной степени дисперсности. Это создает реальные предпосылки для использования угольных таблеток, содержащих ВРПЦ, в качестве высокоэффективных энтеросорбентов.

3) Высказана гипотеза о том, что повышение устойчивости суспензий таблеток, содержащих ВРПЦ, основано на значительной гидрофилизации этим полимером поверхности угольных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984.
2. Сорбенты и их клиническое применение. Киев, 1989.
3. *Лопаткин Н. А., Лопухин Ю. М.* Эфферентные методы в медицине. М., 1989. С. 44.
4. *Филлипова С. Ю.* Исследование возможности получения энтеросорбентов на основе активированного угля и полисахаридов: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. Пятигорск, 1996.
5. *Баран А. А.* // Успехи химии. 1985. Т. 54, № 7. С. 1100–1126.
6. *Фигуровский Н. А.* Современные методы седиментометрического анализа суспензий и эмульсий. М., 1939.
7. *Ходаков Т. С., Юдкин Ю. П.* Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М., 1981.
8. Расчеты и задачи по коллоидной химии / Под ред. В. И. Барановой. М., 1989.
9. *Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Кузьмина З. П.* Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.; Л., 1964.

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЯ НАВАКОЛЬНАГА АСЯРОДДЗЯ

66. Зак. 2459.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.49:541.135.5

В. В. ЕГОРОВ, Е. М. РАХМАНЬКО, А. Л. ГУЛЕВИЧ, А. А. РАТЬКО,
С. В. ЛЮМАКО, Т. Н. КИЙКО

АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С НЕТРАДИЦИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

ВВЕДЕНИЕ

Ионоселективные электроды (ИСЭ) с пластифицированными полимерными мембранами, содержащими переносчики ионов (ионофоры), представляют собой одну из важнейших групп химических сенсоров. Благодаря целому ряду очевидных достоинств, они находят широкое применение для анализа жидких (преимущественно водных) сред [1–4]. Логарифмическая зависимость аналитического сигнала от активности определяемого иона обеспечивает широкий (обычно 5–6 десятичных порядков) концентрационный рабочий диапазон ИСЭ. Малое время отклика (как правило, от единиц до десятков секунд) в сочетании с возможностью проведения безреагентного неразрушающего анализа обеспечивают привлекательность использования сенсоров для контроля как технологических, так и физиологических, в том числе «in vivo» (с использованием микроэлектродов) процессов [5]. К безусловным достоинствам ИСЭ следует также отнести малый объем анализируемой пробы (от нескольких миллилитров в условиях рутинного анализа до 10–20 микролитров в проточно-инжекционном варианте), высокую производительность (от десятков до сотен анализов в час) [6], простоту и низкую стоимость приборного оформления.

До последнего времени основные достижения в разработке и практическом применении электродов такого типа справедливо связывались, прежде всего, с катионселективными электродами на основе нейтральных переносчиков (НП) – липофильных полидентатных органических соединений, способных к избирательному комплексообразованию с определяемыми ионами. Еще в 70-е гг. были сформулированы основные принципы молекулярного дизайна таких соединений и синтезировано большое количество переносчиков разнообразной структуры, что позволило получить высокоселективные электроды для определения более 20 наиболее важных в практическом отношении катионов [7, 8]. Основной сферой применения таких электродов является лабораторная клиническая диагностика (только в США ежегодно выполняется более 200 млн клинических определений калия с помощью ИСЭ, а общее количество клинических анализов, выполняемых во всем мире с помощью ИСЭ, превышает 1 млрд) [9].

Гораздо скромнее выглядели успехи в области разработки анионселективных электродов. Вплоть до середины 80-х гг. был известен только один тип селективных переносчиков анионов – производные трифторацетофенона [10–12], образующие высокопрочные комплексы с карбонат-ионом и некоторыми другими ионами, проявляющими свойства жестких оснований Льюиса. Подавляющее же большинство анионселективных электродов было создано на основе жидких анионообменников – чаще всего, высших четвертичных аммониевых солей [13–16] либо фенантролинатных комплексов двухзарядных катионов переходных металлов [17]. Поскольку же указанные анионообменники не обладали способностью к специфическому взаимодействию с анионами, их потенциометрическая селективность была обусловлена, в первом приближении, относительной липофильностью определяемых и посторонних анионов, практически не зависела от природы анионообменника и соответствовала экстракционному ряду Хофмейстера [18].

Ситуация стала кардинально меняться с середины 80-х гг., когда швейцарец Симон получил работоспособный нитрит-селективный электрод на основе аквацианокобирината кобальта [19]. С тех пор был получен целый ряд анионселективных электродов с нетрадиционной (отличающейся от ряда Хофмейстера) селективностью, и в настоящее время поиск новых анионселективных ионофоров является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений ионометрии. Достаточно сказать, что более половины всех коммерчески доступных в настоящее время анионселективных электродов были впервые описаны после 1990 г. [20].

Основными направлениями поиска являются: синтез и исследование металлокомплексных и металлоорганических (содержащих ковалентную связь углерод–металл) соединений, в которых атомы металла обладают ненасыщенными координационными вакансиями или способны к лигандному обмену с определяемыми анионами [21–25], а также синтез многоцентровых ионофоров, способных к образованию с определяемым ионом нескольких ион-дипольных либо водородных связей [26–30]. Продолжаются работы по совершенствованию трифторацетилпроизводных [31, 32]. В последнее время получены результаты, позволяющие пересмотреть сложившиеся ранее представления о высших четвертичных аммониевых солях как неселективных анионообменниках [33–35] и ведется поиск в этом направлении. Необычная селективность была обнаружена при исследовании функционирования электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, в растворах соответствующих лигандов [36, 37]. В настоящей статье рассмотрены основные достижения в создании анионселективных электродов с нетрадиционной селективностью и обсуждены проблемы и перспективы разработки таких ИСЭ.

АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ИОНООБМЕННИКОВ

К электродам такого типа относятся, прежде всего, электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), а также электроды на основе фенантролинатных комплексов двухзарядных катионов металлов, четвертичных фосфониевых солей, липофильных основных красителей и некоторых других соединений [13–16, 38, 39]. Долгое время считалось, что природа анионообменника мало

влияет на потенциометрическую селективность, что подтверждалось многочисленными экспериментальными данными [40] и объяснялось неспособностью указанных выше ионообменников к специфическому взаимодействию с анионами. Кроме того, теоретически было показано, что даже в тех случаях, когда специфическое взаимодействие имеет место, оно не должно приводить к соответствующему изменению потенциометрической селективности [41]. Поэтому основным путем управления потенциометрической селективностью таких мембран виделось варьирование сольватирующей способностью растворителя (пластификатора). Согласно [40], потенциометрическая селективность таких мембран, в первом приближении, описывается уравнением

$$K_{ij}^{Pot} = \exp\left[\frac{\Delta G_j^0 - \Delta G_i^0}{RT}(1 - K)\right], \qquad (1)$$

где ΔG_i^0, ΔG_j^0,– стандартные свободные энергии гидратации основного и постороннего ионов, K – отношение стандартных свободных энергий сольватации и гидратации (коэффициент пропорциональности в линейном соотношении свободных энергий, не зависящий, в первом приближении, от природы ионов и характеризующий сольватирующую способность растворителя).

Из уравнения (1) следует, что наилучшая селективность должна наблюдаться при использовании растворителей с низким значением K, т. е. слабо сольватирующих анионы. В этом случае различие в стандартных свободных энергиях гидратации постороннего и определяемого анионов максимально преобразуется в потенциометрическую селективность. При использовании же активных растворителей, хорошо сольватирующих анионы, должно происходить нивелирование потенциометрической селективности. Сказанное иллюстрируется рис. 1, на котором приведены зависимости $\lg K_{ij}^{Pot}$от стандартных свободных энергий гидратации анионов для ИСЭ на основе растворов солей тринонил-октадециламмония (ТНОДА) в различных растворителях.

Видно, что анионная селективность мембран закономерно снижается в ряду: нитробензол > дихлорэтан > хлороформ > н. деканол по мере усиления кислотных свойств растворителя. При этом изменяются только численные значения $\lg K_{ij}^{Pot}$, положение же анионов в ряду селективности остается неизменным.

В работе [42] нами впервые была обоснована возможность преодоления теоретического запрета на преобразование избирательности взаимодействия ионообменника с определяемым ионом в потенциометрическую селективность путем введения в мембрану липофильной ионной добавки, имеющей одинаковый знак заряда с определяемым ионом, но плохо взаимодействующей с ионообменником. Эффективность указанного приема была подтверждена экспериментально на примере ряда ионоселективных электродов. Например, катион 2-гидроксиэтилтридецил-аммония (2-ГЭТДА) в связи с наличием сольватационно-активной гидроксигруппы вблизи обменного центра обладает повышенной экстракционной селективностью к анионам замещенных бензойных кислот [43] по сравнению с обычно применяемыми ионообменниками. Однако эта избирательность не находит отражения в потенциометрической селективности соответствующих ИСЭ. Одновре-

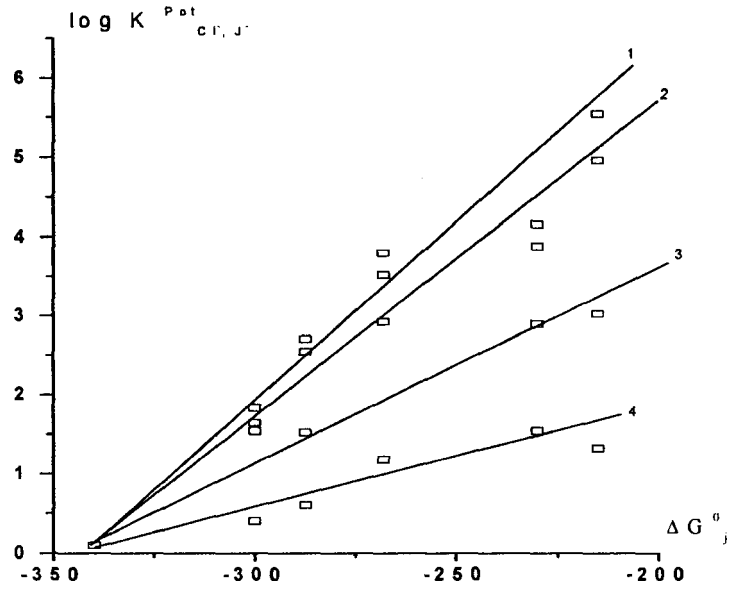


Рис. 1. Зависимость $lgK^{Pot}_{Cl^-,I^-}$ от энергии гидратации анионов для жидких мембран на основе хлорида ТНОДА. Растворители: *1* – нитробензол; *2* – 1,2, дихлорэтан; *3* – хлороформ; *4* – н. деканол

менное же введение в мембрану ИСЭ солей 2-ГЭТДА с определяемым ионом и с тетрафенилборатом или пикратом (липофильная анионная добавка) обеспечивает существенное (более чем на порядок) повышение селективности к замещенным бензоатам в присутствии липофильных минеральных анионов [44]. По-видимому, аналогичный прием должен оказаться эффективным также в случае мембран на основе солей высших вторичных аминов, обладающих повышенной экстракционной селективностью к алкил(арил)сульфонат-ионам [45].

Еще одним рычагом управления селективностью ИСЭ является изменение стерической доступности обменного центра. В [33, 34] было установлено, что стерическая доступность обменного центра оказывает большое влияние на обменную селективность к двухзарядным ионам в присутствии однозарядных. В частности, замена одного из длинноцепочечных радикалов в высшем четвертичном аммониевом катионе метилом приводит к возрастанию константы обмена хлорида на сульфат примерно в 25 раз [33], замена же двух длинноцепочечных радикалов метильными приводит примерно к 100-кратному возрастанию константы обмена [34]. Теоретически было показано [35], что в отличие от обмена одно-однозарядных ионов в данном случае отсутствуют ограничения на преобразование обменной селективности в потенциометрическую, и это открывает перспективы разработки ИСЭ, селективных к двухзарядным ионам. Например, использование сульфата диметилдиоктадециламмония в качестве анионообменника позволило получить работоспособный сульфат-селективный электрод [34, 35]. Ионообменники с повышенной стерической

доступностью обменного центра позволяют также улучшить селективность ИСЭ на основе нейтральных переносчиков типа трифторацетилпроизводных, обратимых к двухзарядным анионам [46].

АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ИОНОФОРОВ

К настоящему времени описано большое количество анионселективных электродов с нетрадиционной селективностью, обусловленной избирательностью взаимодействия ионофора с определяемым анионом. Согласно классификации, предложенной Претчем и Баккером [47–49], все селективные ионофоры независимо от их природы (металлокомплексные, металлоорганические либо полидентатные органические соединения) подразделяются на два класса: нейтральные переносчики (НП), имеющие в свободном (не связанном с ионом) состоянии нулевой заряд и образующие отрицательно заряженные комплексы с определяемыми анионами, и заряженные переносчики (ЗП), имеющие в свободном состоянии положительный заряд и образующие с определяемыми анионами незаряженные комплексы. Такая классификация оказалась очень полезной в том отношении, что позволила предложить пути оптимизации электрохимических характеристик мембраны путем введения в нее липофильных ионных добавок (катионных или анионных), в зависимости от типа ионофора.

Согласно работе [48], основными критериями, позволяющими отнести ионофор к тому или другому классу, являются изменение вида электродной функции и селективности мембраны при введении в нее липофильных ионных добавок. Мембраны на основе НП проявляют близкую к теоретической анионную функцию только в присутствии липофильных катионных добавок (например, высших четвертичных аммониевых солей) и в этих условиях достигается их максимальная селективность. Введение же в такие мембраны липофильных анионных добавок (например, тетрафенилбората или его производных) приводит к появлению у мембран катионной функции. Мембраны на основе ЗП проявляют близкую к теоретической анионную функцию и в отсутствие липофильных ионных добавок, однако их потенциометрическая селективность при этом не достигает предельного значения. Введение в мембраны на основе ЗП липофильных катионных добавок приводит, в отличие от мембран на основе НП, к селективности, соответствующей ряду Хофмейстера. В присутствии же липофильных анионных добавок, напротив, достигаются предельные значения потенциометрической селективности в соответствии с уравнением, ранее полученным для ИСЭ на основе НП:

$$\lg K_{i,j}^{Pot} = \lg\left(k_i / k_i\right) + \lg\left(k_{js} / k_{is}\right), \qquad (2)$$

где k_i, k_j – «индивидуальные» коэффициенты распределения определяемого и постороннего ионов, зависящие только от разностей свободных энергий их сольватации и гидратации; k_{is}, k_{js} – константы устойчивости ионных ассоциатов (комплексов), образуемых ионофором с анионами i и j.

АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ТРИФТОРАЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ

В 1975 г. Речниц обнаружил, что использование трифторацетил-п-бутил-бензола (ТФАББ) в качестве растворителя в жидкой анионообменной мембране, содержащей аликват-336S (трикаприлметиламмоний хлорид) в качестве анионообменника, обеспечивает огромное (на 5 и более порядков) возрастание селективности к карбонат-иону в присутствии хлорид-, нитрат-, сульфат- и ряда других ионов по сравнению с селективностью, характерной для поливинилхлоридных (ПВХ) анионообменных мембран на основе высших ЧАС, пластифицированных эфирами фталевой или ω, ω′-дикарбоновых кислот [10].

Наблюдаемый эффект объяснялся тем, что ТФАББ проявляет свойства жесткой С-кислоты Льюиса и способен эффективно сольватировать анионы – жесткие основания Льюиса, к которым относится карбонат-анион. Эта идея получила развитие в работах других исследователей [11, 12, 50], которые показали, что введение в анионообменные ПВХ мембраны трифторацетилпроизводных, в частности гексилового эфира п-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ ТФАБК), существенно (хотя и не так сильно, как к карбонат-иону) улучшает селективность мембран к ряду других анионов, проявляющих свойства жестких оснований Льюиса (лактату, бензоату и его производным, трихлорацетату и др.), позволяя создавать практически важные электроды с селективностью, значительно отличающейся от экстракционного ряда Хофмейстера. Влияние добавки ГЭ ТФАБК на селективность мембраны, обратимой к трихлорацетат-иону, представлено на рис. 2.

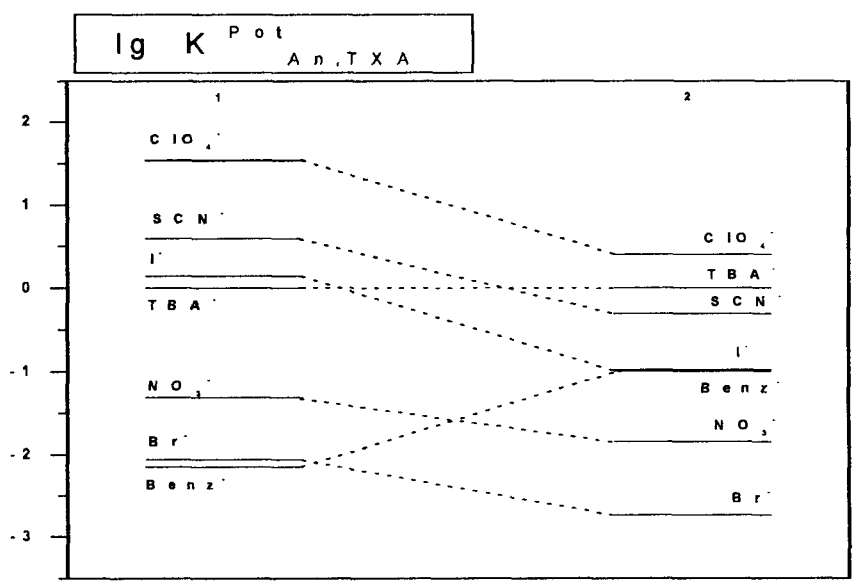


Рис. 2. Влияние добавки ГЭ ТФАБК на селективность ИСЭ, обратимого к трихлорацетат-иону. Составы мембран: *1* – ТНОДА ТХА –1,2 %, ПВХ – 24,7 %, пластификатор ДБФ – 74,1 %; *2* – ТНОДА ТХА – 1,2 %, ГЭ ТФАБК – 2,4 %, ПВХ – 24,1 %, пластификатор ДБФ – 72,3 %

Видно, что введение в мембрану ГЭ ТФАБК приводит к существенному улучшению селективности к трихлорацетат-иону в присутствии перхлорат-, тиоцианат-, иодид-, нитрат- и бромид-ионов. При этом максимальный выигрыш селективности достигается по отношению к наиболее гидрофобным анионам (I^-, SCN^-, ClO^{4-}). Селективность к схожим по строению трибромацетат-ионам практически не меняется, а мешающее влияние бензоат-ионов возрастает более чем на порядок.

Механизм функционирования ИСЭ на основе трифторацетилпроизводных изучался рядом исследователей [51–54]. Спектроскопические исследования показали, что трифторацетилпроизводные образуют с карбонат-ионом аддукты, причем присоединение карбоната происходит по карбонильному углероду трифторацетильной группы [53]. Методом сдвига равновесия было установлено, что для анионов, содержащих одну карбоксильную группу, образуются комплексы AnS состава 1:1, для анионов, содержащих две карбоксильные группы (например, оксалат), – 1:2 и для карбонат-иона – 1:3 [54].

Михельсон и сотр. показали, что трифторацетилпроизводные функционируют по механизму НП [55]. В работе [52] обоснованы возможности управления потенциометрической селективностью мембран за счет оптимизации соотношения содержания ионофора и жидкого ионообменника. Рядом исследователей было обнаружено, что введение электроотрицательных заместителей в бензольное ядро трифторацетилпроизводных обеспечивает дальнейшее улучшение селективности к анионам – жестким основаниям Льюиса [11, 12, 31]. Влияние природы заместителя на селективность карбонат-селективного электрода иллюстрирует рис. 3.

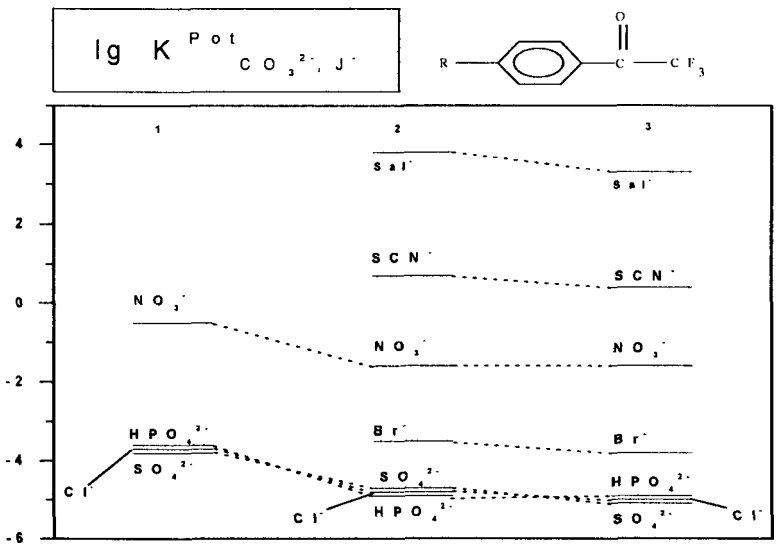


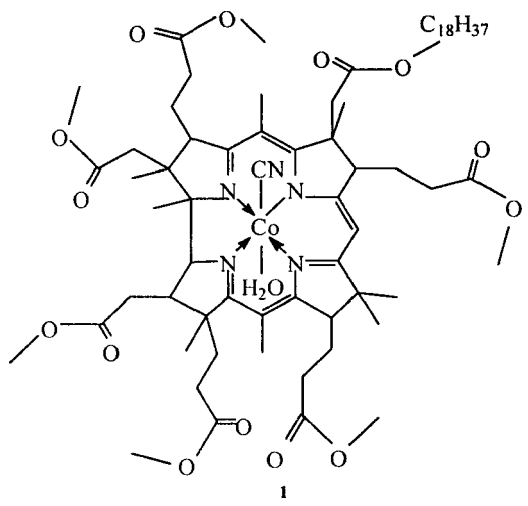
Рис. 3. Влияние природы заместителя в бензольном ядре на селективность карбонат-селективных электродов на основе трифторацетилпроизводных. *1* – R= C_4H_9; анионообменник – аликват 336S; полимерная матрица – отсутствует. *2* – R = —— CO_2 —— C_4H_9; ионообменник – метилтридодециламмоний хлорид (MTJUA); бис-(2-этилгексил)себацинат, ПВХ. *3* – R = —— SO_2 —— $C_{12}H_{25}$; ионообменник – MTJUA; бис-(2-этилгексил)себацинат, ПВХ

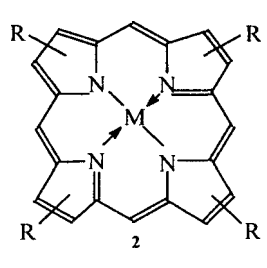
Нами было выполнено систематическое исследование влияния структуры трифторацетилпроизводных на селективность анионообменной экстракции трихлорацетат-ионов и определены константы устойчивости образующихся комплексов [56]. Наиболее эффективными оказались трифторацетилпроизводные, содержащие одну или две нитрогруппы в бензольном кольце: 1-(трифторацетил)-3,5-динитро-4-хлорбензол и 1-(трифторацетил)-3-нитро-4-хлорбензол, обеспечивающие повышение константы обмена трихлорацетата на пикрат на 1,61 и 1,05 порядка соответственно по сравнению с обычно используемым ГЭ ТФАБК. Полученные результаты позволяют рассматривать такие соединения в качестве перспективных ионофоров для улучшения селективности ИСЭ, обратимых к анионам – жестким основаниям Льюиса.

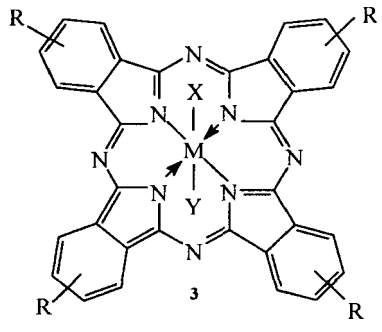
АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

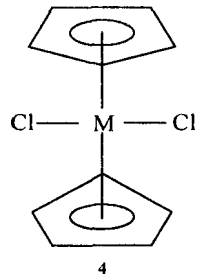
Первым электродом такого типа был нитрит-селективный электрод на основе аквацианокобирината кобальта (липофильного производного витамина B_{12}), в основе селективности которого лежала способность трехвалентного кобальта к избирательному комплексообразованию с нитрит-ионом, предложенный Симоном в 1984 г. [19]. Селективность этого электрода к нитрит-иону на 2–4 порядка превышала традиционную. Структура ионофора представлена на рис. 4. Трехзарядный ион кобальта, помещенный в полость корринового макроцикла, образует три координационные и одну валентную связь с атомами азота и дополнительно координирует два экстралиганда: цианид-ион и воду. При этом цианид-ион, вследствие высокой прочности связи с атомом кобальта, характеризуется очень медленной кинетикой анионного обмена [47], вода же способна легко замещаться другими, в т. ч. анионными лигандами (в частности, нитрит-ионом). Поскольку аквацианокобаринат кобальта в исходном (в отсутствие нитрит-ионов) состоянии имеет заряд +1, т. е. является анионообменником (или, согласно терминологии, предложенной в [49], – ЗП), сильное отличие потенциометрической селективности мембран на основе этого ионофора от ряда Хофмейстера противоречило теории Морфа [40], получившей всеобщее признание, и механизм достижения селективности долгое время оставался непонятным. Только в 1994 г. Претч и Баккер дали рациональное объяснение наблюдаемому эффекту, увязав его с наличием анионных примесей в пластифицированных ПВХ мембранах [47]. Они же показали, что дополнительное введение в мембрану липофильной анионной добавки – тетракис-4-хлорфенилбората калия – приводит к дальнейшему улучшению селективности нитрит-селективного электрода.

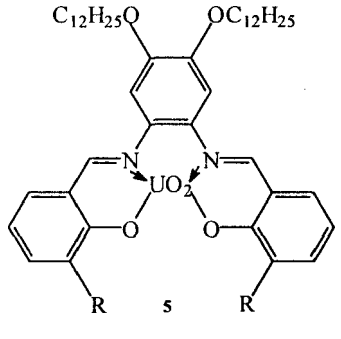
К настоящему времени описано несколько десятков анионселективных электродов на основе металлокомплексных соединений: металлопорфиринов [22, 57, 70], металлофталоцианинов [23], природных сидерофоров [71] и др. [72–78], селективность которых существенно отличается от ряда Хофмейстера. Структуры важнейших ионофоров приведены на рис. 4.











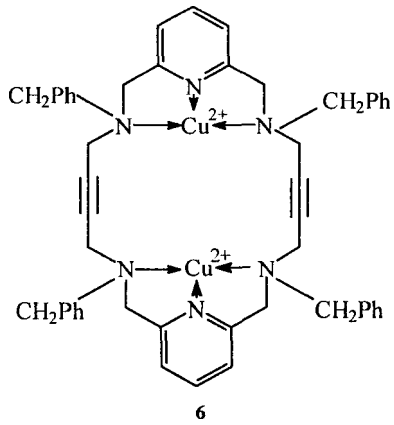


Рис. 4. Центральные фрагменты структур и формулы некоторых металлокомплексных соединений, применяемых в качестве ионофоров в мембранах ИСЭ. *1* – аквацианокобиринат кобальта (NO_2^- – ионофор); *2* – металлопорфирины; *3* – металлофталоцианины; *4* – металлоцены; *5* – салофеновые комплексы уранила (HPO_4^{2-}, F^-, CH_3COO^- – ионофоры); *6* – комплекс меди с основанием Шиффа (CN^- – ионофор)

В металлопорфиринах и металлофталоцианинах, в отличие от производных витамина B_{12}, центральный атом образует две валентные и две координационные связи с атомами азота макроцикла. В результате комплексы, образованные с участием двухзарядных катионов (Ru^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}), относятся к классу НП и необходимым условием функционирования мембран на их основе является наличие в мембране липофильных катионных добавок [57–60]. К НП относятся также ионофоры, образованные с участием некоторых трехзарядных катионов (Co^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}), избыточный положительный заряд которых скомпенсирован в результате присоединения прочно связанного анионного лиганда [22, 48], либо в результате образования биядерных сэндвичеподобных комплексов с мостиковой связью металл–кислород–металл [61]. В то же время ионофоры, образованные с участием Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+} [62], а также Sn^{4+} [48, 62–64], имеют нескомпенсированный положительный заряд, т. е. относятся к ЗП и оптимальная их селективность достигается в присутствии липофильных анионных добавок. Влияние ионных добавок на селективность ИСЭ на основе подобных ионофоров представлено на рис. 5.

Важнейшим фактором, ответственным за селективность таких ионофоров, является природа центрального атома металла: замена одного металла другим, как правило, ведет к резкому изменению ряда селективности. Ион Co^{3+} обычно обеспечивает повышенную селективность к NO_2^- и SCN^- – ионам [48, 57, 65, 66], Sn^{4+} –

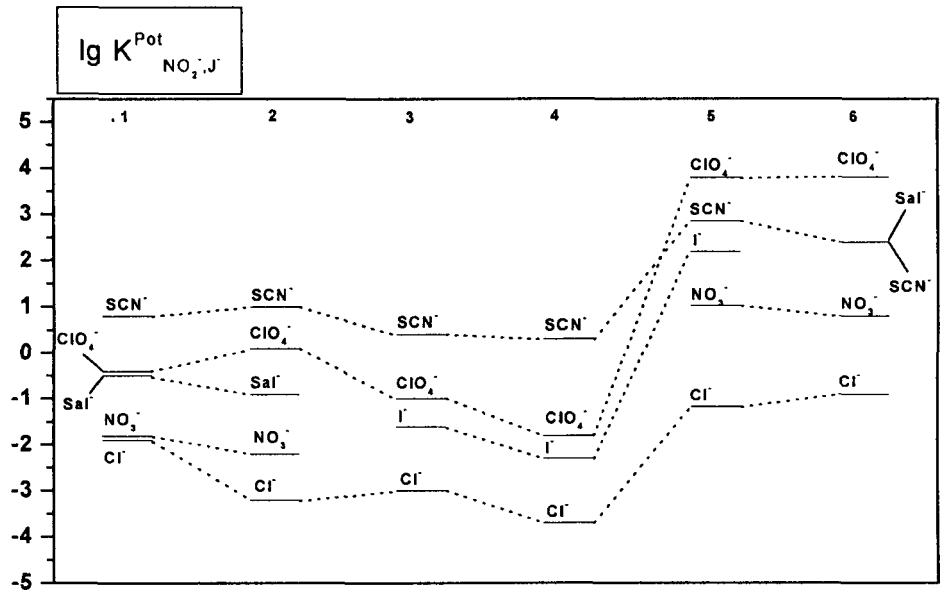


Рис. 5. Влияние липофильных ионных добавок на селективность нитрит-селективных электродов на основе тетрафенилпорфирината кобальта (НП) и аквацианокобирината кобальта (ЗП). *1* – тетрафенилпорфиринат кобальта в отсутствие ионной добавки; *2* – тетрафенилпорфиринат кобальта + 10 мол. % хлорида тридодецилметиламмония; *3* – аквацианокобиринат кобальта в отсутствие ионных добавок; *4* – аквацианокобиринат кобальта + 11 мол. % тетракис [3,5 – бис(трифторметил) фенил]бората калия; *5* – аквацианокобиринат кобальта + 50 мол. % хлорида тридодецил-метиламмония; *6* – тридодецилметиламмоний в отсутствие селективных ионофоров. Во всех мембранах ПВХ ~ 33 вес. %; о – нитрофенилоктиловый эфир ~ 66 вес. %; селективный ионофор – 1 вес. %. Данные для построения диаграммы взяты из [18, 19]

к салицилат-иону [48, 63, 64], In^{3+} – к Cl^- [48], Mn^{3+} и Ru^{2+} – к SCN^- (основные мешающие – N_3^- и ClO_4^- соответственно) [57, 61]. В то же время металлопорфирины, содержащие в качестве центрального атома Zn^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Pd^{2+}, не проявляют заметной специфичности ни к одному из анионов [21, 67]. Другие факторы также играют заметную, хотя и менее существенную роль. Так, замена порфиринового макроцикла корриновым или фталоцианиновым не приводит к драматическим изменениям анионной селективности (хотя величины K_{ij}^{Pot} по отношению к некоторым анионам могут изменяться более чем на порядок) [20]. Отмечается некоторое влияние периферических заместителей в порфириновом и фталоцианиновом циклах на величину K_{ij}^{Pot}, причем как стерические, так и электронные факторы способны играть определенную роль [22, 68–70]. Варьирование природой первоначально координированных аксиальных анионных лигандов (Cl^-, N_3^-, CN^-) не оказывает существенного влияния на селективность [22, 69]. Сравнительно не-большое влияние (как правило, в пределах одного порядка) оказывает и природа пластификатора [61].

Из других металлокомплексных соединений, предложенных в качестве ионофоров, следует отметить металлоцены (см. рис. 4, структура *4*), проявляющие селективность к анионам, образующим π-комплексы [72], салофеновые комплексы уранила (рис. 4, структура *5*), проявляющие селективность к анионам – жестким основаниям Льюиса за счет координирования их атомом урана [73], комплекс меди с основанием Шиффа ((рис. 4, структура *6*), проявляющий максимальную селективность к цианид-иону ($\lg K_{CN^-, ClO_4^-}^{Pot} = -1{,}0$) [74]. Комплекс золота (III) с триизобутилфосфинсульфидом обеспечивает высокую селективность к SCN^--иону [75], тогда как соответствующие комплексы ртути (II) и серебра (I) – к иодид-иону [76]. Комплекс одновалентной меди с N,N-дитретбутилтиомочевиной проявляет селективность к SCN^- [77], смешанный комплекс Ni(II) с дикетонатом и N-алкилированным этилендиамином – к ионам HPO_4^{2-} [78].

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что ионофоры рассматриваемого типа открывают возможность создания ИСЭ с улучшенной селективностью для анионов, образующих устойчивые комплексы с соответствующими катионами металлов. В то же время они не решают проблему повышения селективности к анионам, не образующим прочных комплексных соединений (NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-} и др.). Кроме того, существенным недостатком электродов такого типа является сильная pH-зависимость потенциала, вероятными причинами проявления которой являются протонирование атомов азота порфиринового кольца в кислой среде и координирование гидроксид-ионов центральным атомом – в щелочной [79].

АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Из электродов такого типа наибольший интерес представляют ИСЭ на основе оловоорганических и ртутьорганических соединений. Установлено, что эти вещества выступают в качестве НП анионов [80, 81], поэтому для функционирования мембран на их основе необходимо наличие анионообменника. Диалкил (диарил) производные Sn (IV) обычно проявляют повышенную селективность к гидрофос-

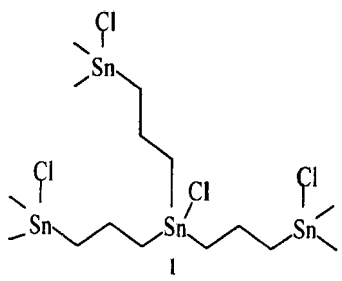
фат-иону [82, 83], тогда как триалкил (триарил) производные – к Cl^- и SCN^--ионам [84, 85]. Введение электроотрицательных заместителей в п-положение бензольного кольца повышает селективность производных дибензилолова к HPO_4^{2-}-иону. При этом изменение $\lg K^{Pot}_{HPO_4^{2-},J}$ коррелирует с константами Гаммета заместителей [83]. Совсем недавно была обнаружена высокая селективность к замещенным фосфат-ионам полиядерных соединений олова (см. рис. 6, структуры *1* и *2*) [86, 87]. При этом, в отличие от остальных оловоорганических соединений, проявляющих селективность к гидрофосфат-иону, соединение 2 оказалось селективным к дигидрофосфат-иону. Наклон электродной функции составляет 53 мВ/pC, значения $\lg K^{Pot}_{HPO_4^{2-},J}$: ClO_4^- – –3,3; NO_3^- – –3,6; J^- – –3,3; SCN^- – –2,0. Общим недостатком ИСЭ на основе ионофоров такого типа является ограниченное (от нескольких дней до нескольких недель) время жизни.

Использование ртутьорганических соединений в качестве ионофоров основано на их способности координировать галогенид-ионы. Интересно, что ртутьароматические соединения, содержащие два атома ртути в орто-положении (см. рис. 6, структуры *3*, *4*), обладают более высокой селективностью к хлорид-ионам [81, 88], хотя устойчивость комплексных соединений убывает в ряду: $J^- > Br^- \approx SCN^- > Cl^-$. По-видимому, в данном случае проявляется стерический фактор. Для мембраны, содержащей соединение *4* в качестве ионофора, значения $\lg K^{Pot}_{HPO_4^{2-},J}$ составляют: HCO_3^- — –5,5; Br^- – 0,0; SaI^- – –0,4. Примерно такую же селективность обеспечивает макроциклическое соединение, содержащее четыре атома ртути (см. рис. 6, структура *5*) [81]. Следует, однако, отметить, что в связи с недостаточной стабильностью соединений, содержащих ацетокси- и трифторацетокси-заместители, в практическом плане предпочтение отдается дихлорпроизводным.

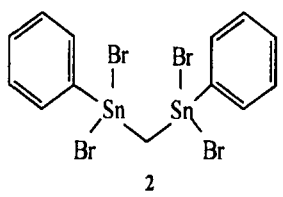
Из других металлоорганических соединений, предложенных в качестве ионофоров, следует отметить хлорид бензилбис-(трифенилфосфин)палладия (см. рис. 6, структура *6*), обеспечивающего селективность мембраны к нитрит-иону, сравнимую с селективностью мембран на основе комплексных соединений кобальта [21]. При этом указанный выше ионофор обладает тем существенным преимуществом, что мембрана на его основе не проявляет выраженной pH-зависимости.

АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ (ЛИГАНДНАЯ ФУНКЦИЯ)

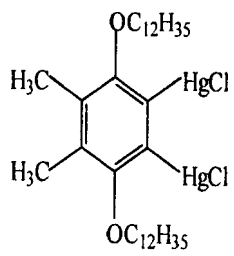
Нами было обнаружено, что ИСЭ, обратимые к анионным комплексам металлов, в определенных условиях могут проявлять обратимость к иону лиганда [36, 37]. Например, электроды, обратимые к $Zn(SCN)_4^{2-}$ и $Co(SCN)_4^{2-}$-ионам, проявляют роданидную функцию [37, 89], обратимые – $HgCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$ и $BiCl_4^-$ – хлоридную [36, 90, 91], обратимый к $CdBr_4^{2-}$ – бромидную [92]. Такие электроды интересны в том отношении, что, благодаря эффекту комплексообразования, их селективность может существенно отличаться от ряда Хофмейстера. Теоретические основы функционирования таких электродов изложены в [36, 37]. Согласно [89], проявление лигандной функции становится возможным, если анионный комплекс, к кото-



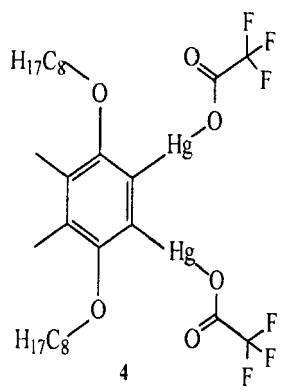
1



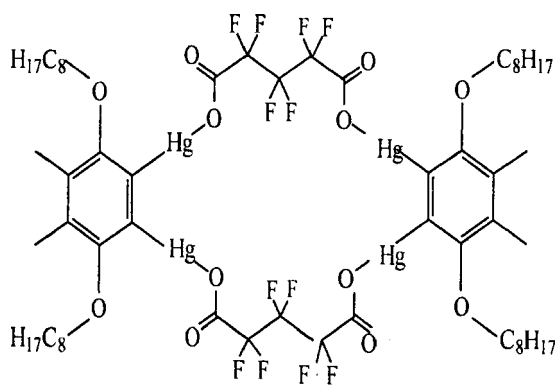
2



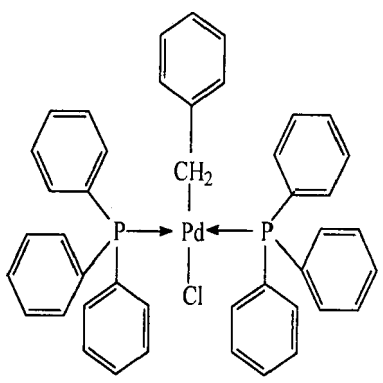
3



4



5



6

Рис. 6. Металлоорганические соединения, применяемые в качестве ионофоров в мембранах ИСЭ. *1, 2* – оловоорганические соединения (HPO_4^{2-}, $H2PO_4^-$ – ионофоры); *3–5* – ртутьорганические соединения (Cl^- – ионофоры); *6* – хлорид бензилбис –(трифенилфосфин)палладия (NO_3^- – ионофор)

рому обратим электрод, не является очень прочным и на потенциал ИСЭ влияет концентрация ионов лиганда.

Если в исследуемом растворе изначально содержится фиксированная концентрация металла, концентрация электродоактивного комплекса $ML_n^{(n-z)-}$ определяется соотношением:

$$[ML_n]^{(n-z)-} = [M]_{общ} \cdot \alpha, \qquad (3)$$

где $[M]_{общ}$ – общая концентрация металла в растворе, α – доля электродоактив-ного комплекса, зависящая от концентрации лиганда и ступенчатых констант ус-тойчивости комплексов металл-лиганд, и потенциал электрода в этом случае определяется следующим выражением:

$$E = E^0 + \frac{\theta}{n - z} \lg [ML_n]. \qquad (4)$$

Изменение потенциала электрода в растворе лиганда в отсутствие комплексообразующего металла можно объяснить вытеснением ионом-лигандом L-металлокомплексных анионов в приэлектродный слой раствора:

$$\overline{(R_4N^+)_{n-z}\, ML_n} + (n - z)L^-_{aq} \underset{}{\overset{K^{T(ML_n)^{(n-z)-}}_{(n-z)L^-}}{\rightleftharpoons}} \overline{(n\text{-}z)R_4N^+L^-} + (ML_n)^{(n-z)-}_{aq}, \qquad (5)$$

где $K_{(n-z)}K^{T\,(ML_n)^{(n-z)-}}_{(n-z)L^-}$ – термодинамическая константа обмена комплекса $(ML_n)^{(n-z)-}$ на лиганд.

При этом эффективная концентрация электродоактивного комплекса $ML_n^{(n-z)-}$ в приэлектродном слое водного раствора, ответственная за потенциал ИСЭ, зависит в общем случае от константы ионного обмена, соотношения объемов контактирующих поверхностных слоев мембраны и раствора, в которых достигается стационарное состояние, а также от концентрации лиганда в исследуемом растворе, ступенчатых констант устойчивости комплексов металл–лиганд и, кроме того, от концентрации электродоактивного вещества (ЭАВ) в лигандной форме, которая в течение эксплуатации электрода может накапливаться в мембране. Зависимость потенциала электрода от концентрации лиганда описывается уравнением:

$$E = E^0 + \frac{\theta}{n-z+1} \lg \frac{\left|\overline{(n-z)R_4N^+L^-}\right| \left[L^-\right]^{n-z}}{(n-z)^{(n-z)} K^{TML_n^{(n-z)-}}_{(n-z)L^-} \alpha^{(n-z)}}. \qquad (6)$$

В работах [36, 37, 90] с использованием ряда обоснованных допущений получены уравнения, описывающие, в первом приближении, зависимость потенциала таких ИСЭ от концентрации лиганда в исследуемом растворе.

Как видно из рис. 7, расчетные электродная функция хорошо согласуется с экспериментальной до концентрационной области проявления нижнего предела обнаружения электрода, возникновение которого можно объяснить появлением некоторого количества ионов лиганда в приэлектродном слое раствора в результате частичного распада ЭАВ по реакции:

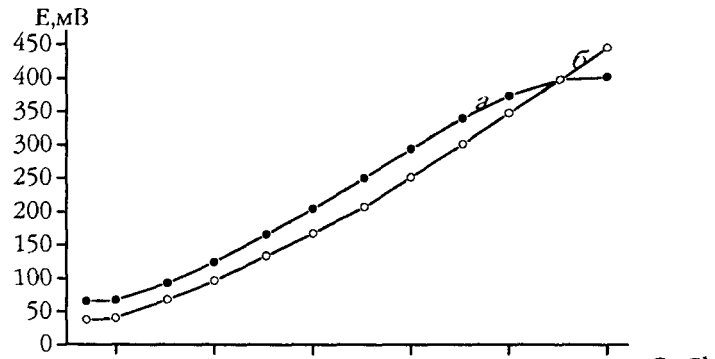


Рис. 7. Лигандная функция кадмий-хлоридного электрода на основе тринонилоктадециламмония: *а* – экспериментальная, *б* – расчетная (ионы металла в исследуемом растворе первоначально отсутствуют)

$$\overline{\left(R_4N^+\right)_{n\text{-}z}\,ML^-_n} \xrightleftharpoons{1/Kex} \overline{(n-z)(R_4N^+L^-)} + M^{z+} + nL^-, \qquad (7)$$

где K_{ex} – константа экстракции, а также вытеснением посторонними ионами, всег-да присутствующими даже в дистиллированной воде, потенциалопределяющих ионов $(ML_n)^{(n-z)-}$ с последующим распадом комплекса в соответствии с константами нестойкости.

$$\overline{\left(R_4N^+\right)_{n\text{-}z}\,MeL^-_n} + (n\text{-}z)An^- \rightleftarrows \overline{(n-z)(R_4N^+An^-)} + (M^{z+}L^-_n)^{(n-z)-}. \qquad (8)$$

Влияние природы ионофора на потенциометрическую селективность мембран иллюстрируется данными, приведенными на рис. 8.

Несмотря на аномальный наклон, лигандные функции хорошо воспроизводятся, что позволяет рекомендовать электроды такого типа для прямых потенциометрических измерений. В частности, показана возможность использования кадмий-хлоридного и ртуть-хлоридного ИСЭ для прямого потенциометрического определения хлорид-ионов в сыворотке крови [90].

АНИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ МНОГОЦЕНТРОВЫХ ИОНОФОРОВ

В последнее время интенсивно ведется поиск многоцентровых (полидентатных) ионофоров, способных к избирательному взаимодействию с анионами за счет образования нескольких ион-дипольных или водородных связей [20, 93]. Структурные формулы наиболее интересных ионофоров такого типа приведены на рис. 9.

Бис-четвертичный аммониевый катион (см. рис. 9, структура *1*), в котором атомы четвертичного азота разделены двумя CH_2–группами, проявляет повышенную селективность к иодид-иону в присутствии более липофильных ClO_4^- и SCN^- [27]. Значения $\lg K^{Pot}_{I^-,J^-}$ составляют: ClO_4^- – –1,9; SCN^- – –1,5. Повышенная селектив-

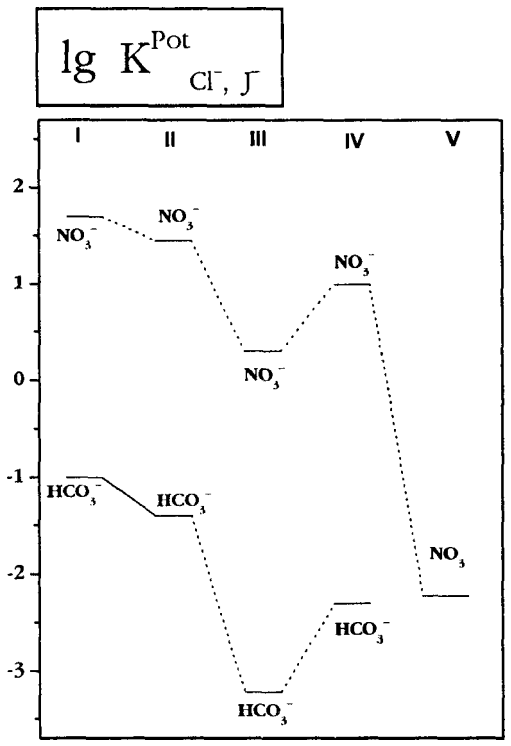


Рис. 8. Коэффициенты селективности традиционного электрода и электродов с лигандной функцией. Электродоактивные вещества: *I* – $ТНОДА^+Cl^-$; *II* – $(ТНОДА^+)_2CdCl_4^{2-}$; *III* – $ТНОДА^+HgCl_3^-$; *IV* – $ТНОДА^+BiCl_4^-$; *V* – $(ТНОДА^+)_2CdCl_4^{2-}$. *I–IV* в отсутствие фона катионов металлов в анализируемом растворе; *V* – в присутствии 10^{-4} М Cd^{2+}

ность к иодид-иону приписывается в данном случае его способности к одновременному взаимодействию с двумя обменными центрами. При этом расстояние между атомами азота играет ключевую роль, поскольку при замене этиленового мостика пропиленовым селективность возвращается к хофмейстерской.

Производные гуанидина (см. рис. 9, структура *2*) обладает аномально высокой селективностью к бисульфит-иону [28] ($lgK^{Pot}_{HSO_4^-,\ ClO_4^-} = -2{,}2$). В то же время сходный по строению ионофор (см. рис. 9, структура *3*) селективен к салицилат-иону [94]. Протонированный циклический азадиамид (см. рис. 9, структура *4*) позволяет получить электрод с прекрасной селективностью к гидрофосфат-иону: $lgK^{Pot}_{HPO_4^{2-},\ CSN^-} = -2{,}3$ [29]. Электроды с ди- и триазадиамидами в качестве ионофоров проявляют повышенную селективность к тетракоординированным цианидным комплексам $Ni(CN)_4^{2-}$ и $Pt(CN)_4^{2-}$, имеющим планарное строение, в присутствии гексакоординированных октаэдрических комплексов железа [95]. Ионофор, содержащий два остатка тиомочевины, связанных м-ксиленовым мостиком (см. рис. 9, структура *5*), обеспечивает повышенную селективность к сульфат-иону ($lgK^{Pot}_{SO_4^{2-},\ Cl^-} = -0{,}1$) [26]. При этом электрод имеет близкий к нернстовскому наклон в интервале активностей SO_4^{2-} 10^{-6}–10^{-2} М.

Фосфадитиомакроциклическое соединение (см. рис. 9, структура *6*), окисляющееся в мембране до соответствующего сульфоксида, позволяет получить повышенную по сравнению с рядом Хофмейстера селективность к перхлорат-иону ($lgK^{Pot}_{ClO_4^-, I^-} = -2{,}9$) [96]. Наблюдаемый эффект авторы приписывают ион-дипольному взаимодействию ионофора с перхлорат-ионом.

Предложен ионофор (см. рис. 9, структура *7*), обеспечивающий селективность к нуклеотиду $АТФ^{4-}$ в присутствии $АДФ^{3-}$ и $АМФ^{2-}$ [30]. Основным недостатком $АТФ^{4-}$ сенсора является низкий наклон функции (около 15 мВ/pC), обусловленный высоким зарядом АТФ.

Исследование в качестве ионофора макроциклического соединения (см. рис. 9, структура *8*), в котором атомы водорода метиленовых групп способны вследствие отрицательного индукционного эффекта соседних CF_2-групп, к обра-

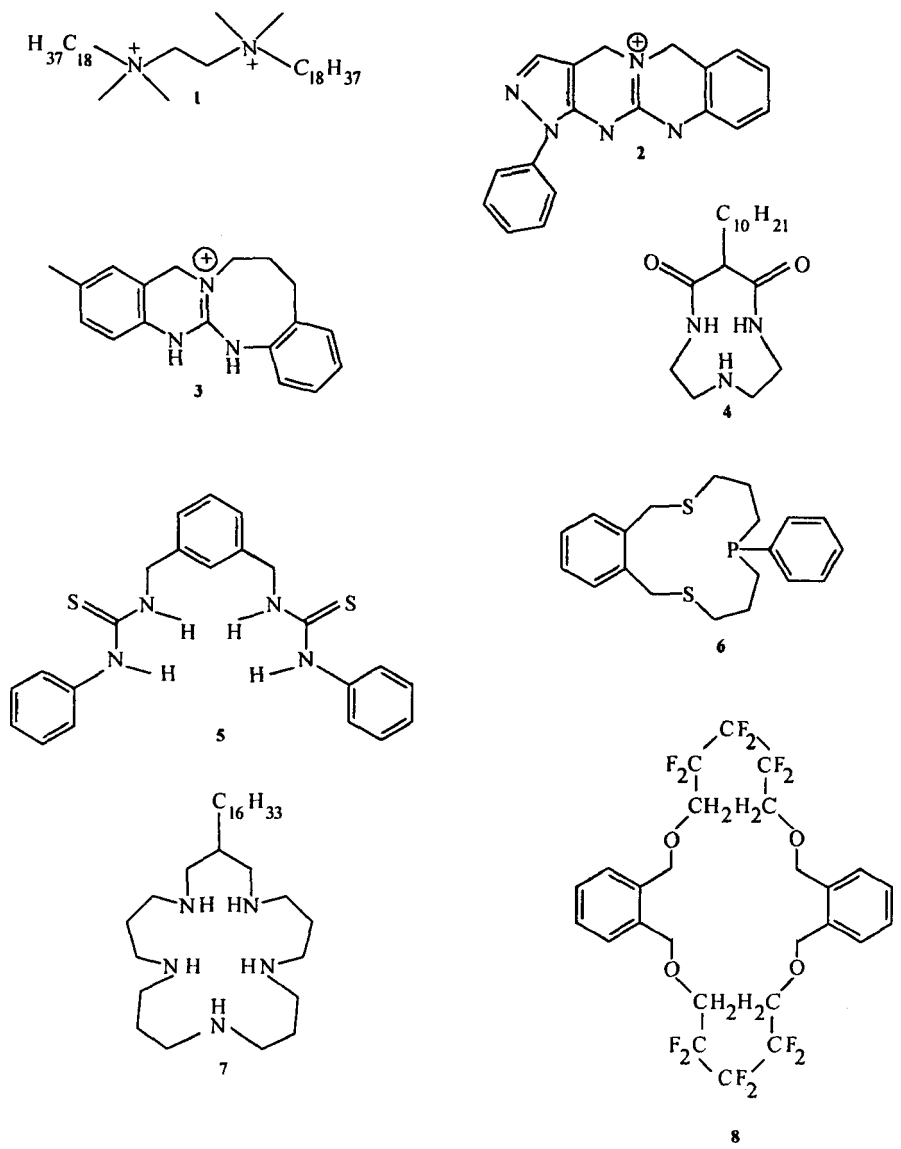


Рис. 9. Полидентатные органические лиганды анионов, применяемые в качестве ионофоров в мембранах ИСЭ. *1* – бис-четвертичная аммониевая соль (I^- – ионофор); *2* – производное гуанидина (HSO_3^- – ионофор); *3* – производное гуанидина (салицилат-ионофор); *4* – циклический азадиамид (HPO_4^{2-} – ионофор); *5* – производное дитиомочевины (SO_4^{2-} – ионофор); *6* – макроциклическое фосфадитиопроизводное (ClO_4^- – ионофор); *7* – макроциклический полиамин (аденозинтрифосфат – ионофор); *8* – макроциклический фторированный полиэфир (F^- – ионофор)

зованию водородных связей с анионами, показало, однако, селективность, соответствующую ряду Хофмейстера, для большинства анионов [97]. Исключение составлял фторид-ион, для которого наблюдалось некоторое повышение селективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ изложенного материала позволяет сделать определенные выводы и рассмотреть проблемы и перспективы создания анионселективных электродов с нетрадиционной селективностью.

Полученные в последнее время результаты свидетельствуют о том, что сложившиеся представления о липофильных азотсодержащих солях как о «неселективных» ионообменниках нуждаются в пересмотре, по крайней мере, применительно к обмену анионов, различающихся величиной заряда. В этом плане перспективным представляется синтез высших ЧАС, содержащих три метильных радикала у атома азота, что обеспечило бы максимальную доступность обменного центра, а также синтез солей высших первичных и вторичных аминов, у которых дополнительное возрастание селективности достигалось бы за счет образования водородных связей с анионами. Основной проблемой здесь является обеспечение достаточной липофильности ионофора, эквивалентной суммарному содержанию – CH_2-групп не менее 40. С другой стороны, известно, что тетраалкиламмониевые катионы с неразветвленными углеводородными радикалами, хотя и считаются неселективными, все же образуют более прочные ассоциаты с анионами небольшого размера [40]. В результате происходит значительное нивелирование селективности к крупным липофильным анионам в присутствии гидрофильных. В этом плане весьма обещающим представляется синтез высших четвертичных аммониевых солей с максимально стерически затрудненным обменным центром. Это позволило бы уменьшить влияние фактора ионной ассоциации на потенциометрическую селективность и существенно улучшить селективность ряда практически важных ИСЭ, в частности NO_3^--СЭ, в основе которой лежит различие стандартных свободных энергий гидратации основного и мешающего ионов.

Имеются также возможности значительного улучшения селективности ИСЭ на основе производных трифторацетофенона. Основные перспективы здесь связаны с введением электроотрицательных заместителей в ароматическое ядро. Главной проблемой, по-видимому, является обеспечение достаточной гидролитической устойчивости модифицированных соединений.

Не сказано последнее слово и в поиске ионофоров типа металлокомплексных и металлоорганических соединений. Селективность таких ионофоров обусловлена, прежде всего, способностью металла образовывать комплексы с соответствующими анионами и поэтому поддается прогнозированию, что облегчает поиск. С другой стороны, такая детерминированность ограничивает возможности управления селективностью. В то же время известные факты влияния природы ближайшего окружения, стерических и электронных факторов, природы экстралигандов на селективность ИСЭ позволяют считать, что возможности управления селективностью здесь еще далеко не исчерпаны.

Следует также отметить возможности создания электродов с лигандной функцией, в которых потенциометрическая селективность сложным образом зависит от ступенчатых констант устойчивости электродоактивного комплекса, а также от относительной липофильности комплекса и лиганда.

Направление, связанное с поиском многоцентровых ионофоров, образующих, при условии структурного соответствия с определяемым анионом, несколько ион-дипольных или водородных связей, представляется, на наш взгляд, наиболее перспективным. Основными проблемами здесь являются более низкая (по сравнению с катионами) способность анионов к координационным взаимодействиям, а также большое разнообразие структур анионов: сферическая (сульфид, галогениды), линейная (роданид), тригональная планарная (нитрат, карбонат), тетраэдрическая (сульфат, замещенные фосфаты), что не позволяет воспользоваться опытом создания катионселективных ионофоров и затрудняет разработку общей стратегии поиска. С другой стороны, различие структур анионов является основой для их химического распознавания, а колоссальное разнообразие органических соединений, современные возможности тонкого органического синтеза, развитие квантовой химии и молекулярного дизайна позволяют рассчитывать на возможность дальнейшего прогресса на пути направленного поиска ионофоров такого типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов / Пер. с англ. Н. В. Колычевой и А. Р. Тимербаева. М., 1986.
2. *Баулеску Г., Кошофрец В.* Применение ион-селективных электродов в органическом анализе. М., 1980.
3. *Хаваш Е.* Ионо- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах. М., 1988.
4. *Мидгли Д, Торренс К.* Потенциометрический анализ воды. М., 1980.
5. *Hill J. L., Gettes L. S., Lynch M. R., Hebert N. C.* // Am. J. Physiol. 1978. V. 235. P. 455.
6. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные элетроды. М., 1989.
7. *Morf W. E., Ammann D., Bissig R., et al.* // Progress in Macrocyclic Chemistry. N.Y., 1979. V. 1. P. 4.
8. *Ammann D., Morf W. E., Anker P. et al.* // Ion-Sel. Electrode Rev. 1983. V. 5, № 1. P. 3.
9. *Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 3083.
10. *Herman H.B., Rechnitz G.A.* // Anal. Chim. Acta. 1975. V. 76. P. 155.
11. *Матерова Е. А., Овчинникова С. А., Караван В. С., Андреев В. Ю.* // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1185.
12. Матерова Е. А., Барт Т. Я., Караван В. С., Андреев В. Ю. // Ионный обмен и ионометрия. 1984. Вып. 4. С. 120.
13. *James H. S., Carmack G. P., Freiser H.* // Anal. Chem. 1972. V. 44. P. 856.
14. *Davis J. E. W., Moody G. J., Thomas J. D. R.* // Analyst. 1972. V. 97. P. 87.
15. *Грекович А. Л., Матерова Е. А., Щекина Г. И.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 342.
16. *Rakhman'ko E. M., Starobinetz G. L., Egorov V. V. et al.* // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. V. 335. P. 104.
17. *Росс Дж.* Ионоселективные элетроды. / Под. ред. Р. Дарста. М., 1972.
18. *Hofmeister F.* // Arch. Exp. Pathol. Pharmakol. 1988. V. 24. P. 247.
19. *Schulthess P., Ammann D., Simon W. et al.* // Helv. Chim. Acta. 1984. V. 67. P. 1026.
20. *Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E.* // Chem. Rev. 1998. V. 98, № 4. P. 1593.

68. Зак. 2459.

21. *Badr I.H.A., Meyehoff M.E., Hassan S.S.M.* // Anal. Chem. 1995. V. 67, № 15. P. 2613.
22. *Chaniotakis N. A., Chasser A. N., Meyerhoff M. E., Groves J. T.* // Anal. Chem. 1988. V. 60, № 2. P. 185.
23. *Li J., Wu X., Yuan R. et al.* // Analyst. 1994. V. 119, № 6. P. 1363.
24. *Liu D., Chen W.-C., Yang R.-H et al.* // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 338, № 1. P. 209.
25. *Glazier S. A., Arnold M. A.* // Anal. Lett. 1989. V. 22, № 5. P. 1075.
26. *Xiao K. P., Bühlmann P., Nishizawa S. et al.* // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 1038.
27. *Wotring V. J., Johnson D. M., Bachas L. G.* // Anal. Chem. 1990. V. 62. P. 1506.
28. *Hutchins R. S., Molina P., Alajarin M. et al.* // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 3188.
29. *Carey C. M., Riggan W. B.* // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 3587.
30. *Umezawa Y., Kataoka M., Takami W. et al.* // Anal. Chem. 1988. V. 60. P. 2392.
31. *Behringer T., Lehmann B., Haug J.-P. et al.* // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 233. P. 41.
32. *Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Подтероб А. П., Сенин П. В.* // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. С. 14.
33. *Рахманько Е. М., Слобода Н. А., Лагунович С. А.* // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 34. С. 2409.
34. *Егоров В. В., Борисенко Н. Д., Рахманько Е. М. и др.* // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. С. 1192.
35. *Egorov V. V., Borisenko N. D., Rakhman'ko E. M. et al.* // Talanta. 1997. V. 44, P. 1735.
36. *Рахманько Е. М., Ломако С. В., Ломако В. Л.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 4. С. 406.
37. *Рахманько Е. М., Ломако В. Л., Поклонская Т. Е. и др.* // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 2. С. 200.
38. *Демина Н. А., Краснова Н. Б., Юрищев Б. С.* Ионометрия в неорганическом анализе. М., 1991.
39. *Senkyr J., Petr J.* // Chim. Listy. 1979. V. 73. S. 1097.
40. *Rakhman'ko E. M., Egorov V. V., Gulevich A. L. et al.* // Sel. Electrode Rev. 1991. V. 13. P. 5.
41. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985.
42. *Егоров В. В., Репин В. А., Овсянникова Т. А.* // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 9. С. 1685.
43. *Гулевич А. Л., Егоров В. В., Подтероб А. П., Репин В. А.* // Весці АНБ. Сер. хім. навук. 1996, № 4. С. 10.
44. *Егоров В. В., Борисенко Н. Д., Рахманько Е. М. и др.* // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 150.
45. *Snigireva N. M., Gulevich A. L., Rakhman'ko E. M.* // International organic substances solvent extraction conference. Voronezh, Russia. 1992. Conf. papers. V. 1. P. 110.
46. *Smirnova A. L., Tarasevich V. N., Rakhman'ko E. M.* // Sens. Actuators, B. 1994. V. 18–19. P. 392.
47. *Schaller U., Bakker E., Spichiger U., Pretsch E.* // Anal. Chem.1994.V. 66, № 3. P. 391.
48. *Bakker E., Malinowska E., Schiller R. D., Meyerhoff M. E.* // Talanta.1994.V.41, № 6. P. 881.
49. *Schaller U., Bakker E., Pretsch E.* // Models in Chemistry. 1994. V. 131, № 6. P. 739.
50. *Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Снигирева Н. М.* // Открытия. Изобретения. 1994. № 8.
51. *Смирнова А. Л., Грекович А. Л., Матерова Е. А.* // Электрохимия. 1986. Т. 21. С. 1149.
52. *Смирнова А. Л., Грекович А. Л., Матерова Е. А.* // Элетрохимия. 1986. Т. 21. С. 1257.
53. *Meyerhoff M. E., Pretsch E., Welti D. M., Simon W.* // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 144.
54. *Гулевич А. Л., Разманько Е. М., Подтероб А. П.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 2191.
55. *Барт Т. Я., Юринская В. Е., Михельсон К. Н., Ковалькова И. В.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1604.

56. *Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Кийко Т. Н.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 2. С. 24.
57. *Huser M., Morf W. E., Fluri K. et al.* // Helv. Chim. Acta. 1990. V. 73, № 5. P. 1481.
58. *Trevin S., Bedioui F., Devynck J.* // J. of Electroanal. Chem. 1996. V. 408, № 1-2. P. 261.
59. *Liu J., Matsuda Y., Sekido E. et al.* // Anal. Chim. Acta. 1989. V. 224, № 1. P. 145.
60. *Daunert S., Wallace S., Florido A. et al.* // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 1676.
61. *Gao D., Li J., Yu R., Zheng G.* // Anal. Chem. 1994. V. 66, № 14. P. 2245.
62. *Li J.-Z., Pang X.-Y., Gao D., Yu R.-Q.* // Talanta. 1995. V. 42. P. 1775.
63. *Malinowska E., Meyerhoff M. E.* // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 300, № 1. P. 33.
64. *Chaniotakis N. A., Park S. B., Meyerhoff M. E.* // Anal. Chem. 1989. V. 61. P. 566.
65. *Hodinar A., Jyo A.* // Chem. Lett. 1988. V. 6. P. 993.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 543.544:541.183

С. А. МЕЧКОВСКИЙ, О. В. БОЖКО, М. А. ВЕЙЗЕ, Н. В. КАРПУКОВИЧ,
А. Л. КОЗЫРЕВСКАЯ, Е. В. МОЛОТОК, А. Н. ТРИФОНОВА

БРЕНСТЕДОВСКАЯ И ЛЬЮИСОВСКАЯ pK-СПЕКТРОСКОПИЯ КАТИОНООБМЕННЫХ НАКОПИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Принципиально важной особенностью высокоселективных сорбционных систем является возрастание констант межфазного распределения сорбируемых компонентов при уменьшении их концентрации в контактирующей с сорбентом жидкой среде. Изотермы сорбции в таких системах описываются уравнением Фрейндлиха, согласно которому предельно разбавленным растворам сорбата соответствуют катастрофически большие величины констант распределения [1]. Этим определяется высокая накопительная способность сорбентов селективного действия по отношению к микрокомпонентам, что играет исключительно важную роль в процессах инактивации высокотоксичных веществ (тяжелые металлы, радионуклиды, ионизированные и малополярные органические соединения) почвенным поглощающим комплексом, а также используемыми для этих целей мелиорантами. Сорбенты такого типа весьма эффективны в химико-аналитическом концентрировании следовых количеств элементов (твердофазное экстрагирование [2]), сорбционной доочистке жидких промышленных отходов [3], выделении ценных компонентов из природных рассолов и сточных вод [4]. Перспективно применение такого рода систем в катализе [5], исследовании биохимических процессов [6, 7].

Большинство известных к настоящему времени сорбентов как природных, так и искусственных полифункциональны. Даже типичные «монофункциональные» синтетические ионообменники, получаемые на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, стирола и бутадиена путем их сульфирования или аминирования, характеризуются неоднородностью структуры и связанным с этим энергетическим различием функциональных групп. В равной степени это относится и к ионообменникам на основе метакриловой кислоты, производных целлюлозы и др. Среди природных адсорбентов и ионообменников выделить «монофункциональные» практически невозможно. Как правило, эти сорбенты представляют собой продукты иммобилизации в естественных условиях различных типов нерастворимых в воде сорбционноактивных веществ на «инертные» носители (глинистые минералы, нерастворимые оксиды и гидроксиды поливалентных металлов, продукты частичного разложения лигноцеллюлозных тканей, тканей животного происхождения). Об инертности последних можно говорить лишь условно, поскольку при развитой поверхности межфазного контакта в таких композициях взаимное влияние фаз проявляется в большой степени [8]. В связи с этим усложняется проблема количественного описания концентрационной зависимости адсорбции и ионного обмена. Исследования после-

дних лет показали [9], что классическая модель парного ионного обмена мало пригодна к описанию реальных систем, если возникает необходимость охвата широкого интервала концентраций обменивающихся ионов. Неустойчивыми оказываются не только константы ионообменного равновесия, но и такие базовые характеристики, как обменная емкость [10], равновесное значение pH среды [11, 12].

Полифункциональность ионообменников вызвала необходимость новых подходов в разработке количественной теории обменной сорбции. Так, в работах [13, 14] селективное связывание ионов тяжелых металлов катионообменниками оценивается с позиций строения двойного электрического слоя на границе контакта полиэлектролитных цепей или поверхности частиц сорбента с жидкой фазой. Авторами работ [15, 16] предложена модель взаимодействия ионов металлов с обменными центрами почвенного поглощающего комплекса, в основу которой положен принцип частичной нейтрализации катиона фиксированным анионом. Предложены модели, в которых взаимодействие катиона с поверхностью твердой фазы рассматривается как процесс образования поверхностных комплексов [10, 17]. Перспективными, на наш взгляд, являются модели, объединяющие закон действующих масс с законом Фрейндлиха [9]. В данном случае узкому интервалу концентраций отвечают соотношения содержаний обменивающихся ионов, соответствующие классической схеме парного обмена. Поправки на нелинейность изменения соотношений при этих условиях будут незначительными. Для накопительных систем, где необходимо оценивать равновесные концентрации в интервалах трех – шести и более десятичных порядков и константы обмена для одной и той же пары ионов могут многократно различаться в зависимости от концентраций целевых компонентов, предпочтительно применение уравнения Фрейндлиха. Для перехода к вычислениям по закону действующих масс в данном случае потребуется введение величин коэффициентов активности межфазного переноса [18], численные значения которых могут достигать величин порядка 102–106.

В связи со сложным характером концентрационной зависимости констант межфазного распределения в селективных сорбционных системах необходимы нетрадиционные подходы к оценке буферности гетерофазных природных и искусственных систем к внешнему химическому воздействию. Для оценки базовых характеристик буферности – концентрационного уровня целевого компонента и буферной емкости на данном концентрационном уровне – необходимы численные значения констант равновесия исследуемых буферных систем. В приложении к гетерофазным системам таковыми являются константы межфазного распределения [19]. Определение констант равновесия базируется на физико-химических моделях, которые строят по данным физико-химического анализа зависимостей свойств системы в условиях равновесия от соотношения концентраций компонентов, участвующих в обменном процессе [20]. При этом за основу берутся модели, разработанные для низкомолекулярных объектов, модифицируемые с учетом кооперативного характера полиионов, обусловливающего сильное взаимное влияние функциональных групп при их взаимодействии с противоионами.

В электростатических моделях для учета эффекта потенциала полиона вводится понятие приращения константы диссоциации функциональной группы (pK) как функции степени диссоциации (α). При исследовании равновесия методом

pH-метрического титрования константы диссоциации находят по уравнению Гендерсона – Хассельбаха:

$$pK_a = pH - \lg[\alpha / (1 - \alpha)], \quad (1)$$

где K_a – константа диссоциации H-формы функциональной группы.

Наблюдаемое в реальных системах изменение pKa при увеличении степени диссоциации учитывается введением соответствующей поправки:

$$pK_a = pK_0 + \Delta pK(\alpha), \quad (2)$$

где pK_0 – константа диссоциации изолированной группы.

Принимается при этом, что условию $\alpha \to 0$ отвечает $\lim \Delta pK(\alpha) = 0$. Для сферических и стержнеобразных молекул предложены уравнения, позволяющие вычислять $\Delta pK(\alpha)$. Однако для систем, подверженных конформационным превращениям макроионов, зависимость между ΔpK и α нелинейна, и вычисления затруднены. Поэтому, как правило, пользуются эмпирическим уравнением:

$$pH = pK_a + n\lg[\alpha / (1 - \alpha)], \quad (3)$$

где n – эмпирический коэффициент, отклонение которого от единицы принято считать мерой электростатического эффекта в обменном процессе.

Химическими моделями предусматривается возможность существования непрерывного спектра констант кислотности полиэлектролита или дискретного спектра этих констант. В первом случае макромолекулу рассматривают как один n-основный лиганд. Поскольку n представляет собой очень большую величину, и расчет отдельных констант невозможен, введено понятие функции плотности распределения логарифмов констант кислотности [21]. Во втором случае макромолекулу ионообменника представляют в виде набора серий функциональных групп, причем каждая серия оценивается как один полидентантный лиганд с характерной для нее константой кислотности.

Согласно данным работы [20] в описании полифункциональных систем наиболее перспективны модели дискретных спектров. Они хорошо согласуются с результатами экспериментов. При существенном различии констант кислотности (разница в две единицы pK и более) получаются четко выраженные полисигмоидные кривые зависимости pK_a от степени диссоциации, отражающие ионообменную способность функциональных групп в заданных интервалах pH среды. Так, автором работы [22] по данным кривых потенциометрического титрования путем расчленения этих кривых на моносигмоидные участки установлено наличие в тканях растений ряда функциональных групп, диссоциирующих в пределах pH 3–10. Величины pK_a определялись с помощью уравнения (3). По дифференциальным кривым $(dq_i / dpH_i) = f(pH_i)$, где q_i – количество функциональных групп каждого типа, находилась емкость обмена по этим группам. Рассчитаны угловые коэффициенты n уравнения (3), значения которых, по нашим представлениям, ориентировочны из-за больших относительных погрешностей в эксперименте в связи с узкими интервалами величин моносигмоидных участков кривых титрования. Тем не менее полученные данные весьма полезны в целях прогноза поведения растительных (клеточных) тканей в зависимости от pH среды. В частности, они позволяют прогнозировать интенсивность поглощения минеральных компонентов корнями растений.

Большинство опубликованных работ в области pK-спектроскопии ионообменных материалов и растворимых полиэлектролитов относится к оценке ступенчатых констант кислотности протонированных функциональных групп, т. е. бренстедовской кислотности. Обусловлено это уникальными свойствами протона. Поскольку, как правило, функциональные группы в анионной форме представляют собой слабые основания Бренстеда, их протонированная форма в слабокислой среде характерна для природных объектов и многих искусственных систем. Поэтому понятен интерес исследователей к оценке протолитических свойств сорбционно-активных материалов. Однако в этом имеется другой аспект – уникальность возможностей аналитического определения концентрации (активности) протона в конденсированных средах. Разработанные к настоящему времени иономеры позволяют с высокой точностью определять активность иона H^+ в интервале его концентраций, составляющем 11 десятичных порядков. Такой возможности в определении концентрации ионов металлов (кислот Льюиса) не существует. Хорошо зарекомендовавшие себя ионоселективные электроды для ионов металлов имеют рабочую область в 4–5 десятичных порядков. Высокочувствительные современные методы атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии пригодны для определения валового содержания металлов, но не их равновесных форм. В этом плане перспективны вольтамперометрические и кинетические методы анализа [23]. Однако из-за сложности и трудоемкости эксперимента и ограниченной точности результатов измерений эти методы до настоящего времени применения в pK-спектроскопии не нашли. Безусловный интерес представляют индикаторные (химические) методы определения функций кислотности Гаммета [24], широко применяемые в исследовании не только бренстедовской, но и льюисовской кислотности катализаторов. Эти методы характеризуются широкой рабочей областью (до 12 десятичных порядков), хотя точность определений, основанных на наблюдении или спектрофотометрической оценке изменения окраски химических индикаторов, пока существенно уступает точности ионометрических измерений.

Большие потенциальные возможности в исследовании сорбционных и ионообменных процессов имеет фронтальная жидкостная хроматография [25]. В микромасштабном варианте в сочетании с чувствительными методами определения валовой концентрации металлов метод доступен и весьма эффективен при исследовании физико-химических особенностей взаимодействия сорбент–сорбат в широких концентрационных интервалах целевых компонентов. Особую актуальность метод приобретает в связи с обострением проблемы оценки и прогнозирования буферных свойств природных объектов (почвы, донные отложения, растительные ткани, ткани животного происхождения и др.) по отношению к супертоксикантам, среди которых особую опасность представляют ионы тяжелых металлов, радионуклиды. Варианты метода, безусловно, найдут применение в оценке физико-химических свойств новых типов сорбентов, предназначенных для функционирования в динамических условиях.

Высокая информативность фронтальной микромасштабной хроматографии обусловлена двумя обстоятельствами: 1) возможностью реализации ионного обмена или адсорбции в широком интервале концентраций сорбируемых компонентов

с достаточно высокой точностью определения объема подвижной фазы «до проскока» или «центра тяжести» выходной кривой; 2) пригодностью аналитических данных по валовой концентрации выходящих из микроколонки компонентов для оценки равновесной концентрации в системе сорбент–сорбат при любых заданных химических условиях (pH, ионная сила, концентрация побочных реагентов), и любых доступных измерению концентрациях сорбата. Выходные кривые, таким образом, приобретают свойства кривых ионометрического титрования, аналогичных кривым pH-метрического (потенциометрического) титрования. Последнее в равной мере относится и к pK-спектроскопии (не только бренстедовской, но и льюисовской), основанной на оценке емкостных характеристик сорбции (ионного обмена) в виде их функций определяемых экспериментально констант равновесия, представляющих собой интенсивные характеристики в каждом конкретном сорбционном процессе.

Важнейшей количественной характеристикой в рассматриваемом методе является коэффициент межфазного распределения (D) целевого компонента, который в случае сильно разбавленных растворов приобретает смысл константы распределения. Его вычисляют из соотношения:

$$D = 10^{-3} \frac{n_M / V_S}{C_M}, \qquad (4)$$

где $n_м$ – количество вещества сорбированного металла, мкмоль; V_S – объем сорбента в колонке; $C_м$ – концентрация металла в выходящей из колонки подвижной фазе, моль/л.

Для определения численных значений D возможно применение нескольких способов. В первом способе эту величину находят по уравнению:

$$D = (V_{1/2} - V_0) / V_S, \qquad (5)$$

где $V_{1/2}$ – объем подвижной фазы, отвечающий «центру тяжести» выходной кривой; V_0 – свободный объем колонки.

Преимущество метода состоит в возможности применения неградуированного детектора концентрации. Однако здесь возможно получение только одного значения n по каждой выходной кривой.

Вариант предложен для описания сорбции компонентов, имеющих высокое сродство к сорбционным центрам. Количество вещества сорбированного металла определяется по разности между площадью над фронтальной выходной кривой в условиях насыщения и площадью под кривой элюирования водой металла, содержащегося в свободном объеме колонки.

В третьем варианте находят значения коэффициентов распределения, отвечающих произвольно выбранным отрезкам на оси объема подвижной фазы. По площадям над выходной кривой, соответствующих этим отрезкам, находят количество сорбированного металла и по полученным данным строят полную изотерму сорбции.

Надежные величины коэффициентов распределения могут быть получены методом вытеснительной десорбции целевого компонента после насыщения им колонки при фиксированной концентрации в подвижной фазе. Поправку на содер-

жание сорбата в свободном объеме колонки вводят по результатам элюирования водой. Как и в первом способе, каждой концентрации сорбата, выбранной для насыщения колонки, отвечает одно значение коэффициента распределения.

Таким образом, фронтальные выходные кривые при варьировании концентрации сорбата в широких пределах и достаточно чувствительных и точных методах определения сорбата в элюате приобретают смысл кривых ионометрического титрования, где концентрационный показатель целевого компонента представлен в виде функции степени заполнения сорбента данным компонентом. Моносигмоидные кривые получаются в случае монофункционального ионообменника, полисигмоидные – для ионообменника, содержащего несколько функциональных групп, существенно различающихся по энергии связывания исследуемого металла. Разбивая эти кривые на участки относительно оси $pM = pK_{MA}$, где $pM = -lgC_M$, и определяя по площади над выходной кривой (для каждого выделенного участка) количество поглощенного металла, можно строить pK_{MA}-спектры, отражающие зависимость емкости сорбции по каждому типу функциональных групп.

Данная методика применена нами для изучения концентрационной зависимости кислотных свойств (по Льюису) композиционных ионообменников, получаемых путем иммобилизации реагентов минеральной и органической природы на фитоносители, ряда ионообменников природного происхождения (гуминовые и фульвокислоты, почвы и донные отложения, растительные ткани и др.), а также монофункциональных ионообменников сульфостирольного типа с контролируемой степенью межцепной сшивки.

На рис. 1 приведены выходные кривые ионов кобальта (II), полученные на колонке, содержащей 0,2 г композиционного сорбента (льнокостра, модифицированная высокодисперсным магнетитом), при концентрации Co^{2+} в исходном растворе $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ моль/л и скорости потока раствора 0,5 мл/мин. Ионная сила подвижной фазы поддерживалась постоянной (0,01) с помощью хлорида натрия.

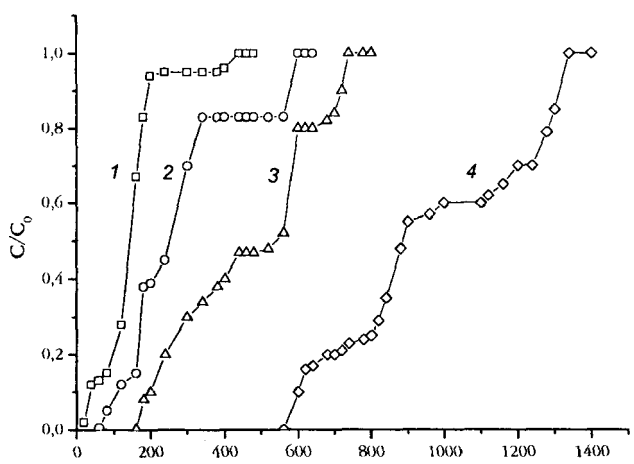


Рис. 1. Фронтальные выходные кривые сорбции ионов кобальта (II) льнокострой, модифицированной магнетитом. pH подвижной фазы: *1* – 3,2; *2* – 4,1; *3* – 5,1; *4* – 6,4

Величина pH варьировалась в пределах 3,2–6,4. Аналогичные выходные кривые получены также при исходных концентрациях кобальта (II) в подвижной фазе $3{,}08\cdot10^{-5}$; $9{,}4\cdot10^{-5}$; $2{,}91\cdot10^{-4}$; $2{,}78\cdot10^{-3}$ и $9{,}31\cdot10^{-3}$ моль/л.

Характерной особенностью всех выходных кривых является их полисигмоидная форма. Это указывает на существенное различие энергии связывания ионов кобальта сорбционными центрами ионообменника. При низких значениях pH некоторые из этих центров блокируются, что можно объяснить высокой степенью их протонирования. Последнее проявляется также в сравнительно низкой интегральной емкости сорбции (см. площади над кривыми *1*, *2*, *3* и *4* на рис. 1). Вырожденные при pH 3,2 и 4,1 сигмоидные участки с переходом к pH 5,1 и 6,4 приобретают четкие очертания при существенном увеличении суммарной сорбционной емкости.

По методике, разработанной в [22], нами рассчитаны константы льюисовской кислотности металлических форм ионообменников. После расчленения выходных кривых, полученных при варьировании исходной концентрации металла, на моносигмоидные участки, константы кислотности (pKMB) вычислялись с помощью уравнения (1), которое в приложении к твердым кислотам Льюиса [19] имеет форму:

$$pM = pK_{MB} + \lg\frac{[B]}{[MB]}, \qquad (6)$$

где pM – отрицательный логарифм концентрации металла в растворе, отвечающем равенству [B] = [MB] для данного моносигмоидного участка; [B] – концентрация свободных сорбционных центров; [MB] – концентрация комплекса металл – сорбционный центр.

В табл. 1 и 2 приведены значения полученных величин pK_{MB}.

Как следует из приведенных результатов, величины pK_{MB} в сериях, отвечающих данному сорбционному центру (вертикальные ряды величин), с изменением pH среды сохраняются практически постоянными. Их уменьшение с ростом pH наблюдается во всех сериях. Однако различие не превышает 5 % от полученных численных значений pK_{MB}.

Таблица 1

Значения констант кислотности Льюиса для системы Co^{2+} – сорбционный центр

pH	pK								
6,4	5,69	5,47	5,22	5,15	4,74	4,42	4,06	3,74	3,61
5,1	5,80	5,48	5,33	5,10	4,70	4,64	4,06	3,69	3,58
4,1	5,82	5,43		5,06		4,62	4,12	3,67	
3,2	5,92			5,02		4,54	4,09		3,57

Таблица 2

Константы кислотности Льюиса системы медь (II) – сорбент

pH	pK_{MB}					
3,01	2,58	3,22	3,38			
3,62	2,59	3,21	3,45	3,65		
4,33	2,58	3,20	3,45	3,63	3,90	4,30
5,90				3,68	3,91	4,33

Таким образом, природа сорбционных центров и энергия их взаимодействия с ионами металлов практически не зависит от pH среды. Однако суммарная емкость сорбции с ростом pH изменяется существенно. Как показано в табл. 3, при увеличении pH примерно на три единицы сорбционная емкость возрастает более чем в 2 раза. При этом эффект pH тем сильнее, чем ниже концентрация сорбируемого металла в подвижной фазе.

При фиксированных значениях pH емкость сорбции уменьшается с уменьшением концентрации металла в растворе. Однако уменьшение емкости не пропорционально концентрации: уменьшение C_{Cu} на десятичный порядок приводит к снижению CE на 27–38 %. Как видно, несмотря на низкую концентрацию металла и, следовательно, малую степень заполнения сорбционных центров, процесс сорбции не следует закону Генри. Отклонения от этого закона тем больше, чем выше pH подвижной фазы. Эта особенность сорбции находит отражение в характере изменения коэффициентов межфазного распределения металла как функций pH и концентрации металла в растворе.

Результаты, приведенные в табл. 4, иллюстрируют интенсивный рост коэффициентов распределения с увеличением pH и уменьшением концентрации металла в растворе. Наблюдаемый эффект можно рассматривать с точки зрения изменения коэффициентов активности ионов в фазе набухающего сорбента при изменении ионной активности во внешнем растворе [26]. Рассчитанные по данным межфазного распределения металлов согласно работе [24] коэффициенты активности ионов кобальта в исследуемом сорбенте приведены на рис. 2.

Наблюдаются характерные для всех изученных нами сильно набухающих ионообменников селективного действия интенсивное уменьшение коэффициентов активности поглощенных ионов металлов с уменьшением их концентрации во внешнем растворе.

Подобные результаты были получены авторами работ [26, 27] при исследовании доннановского распределения ионов между фазами. В обоих случаях характер изменения активности поглощения ионов свидетельствует о возрастании влияния

Таблица 3

Данные емкости в зависимости от pH среды и концентрации меди (II) в подвижной фазе

C_M	pH			
	3,01	3,62	4,33	5,90
$3{,}12\cdot10^{-3}$	1,21	1,53	1,72	3,14
$7{,}90\cdot10^{-4}$	0,96	1,29	1,60	2,78
$3{,}21\cdot10^{-4}$	0,75	0,98	1,32	2,27

Таблица 4

Коэффициенты распределения ($K\cdot10^{-3}$) в зависимости от концентрации Cu^{2+} в подвижной фазе и pH среды

C_M, моль/л	pH			
	3,01	3,62	4,33	5,90
$3{,}12\cdot10^{-3}$	0,40	0,50	0,573	1,05
$7{,}90\cdot10^{-4}$	1,22	1,63	2,10	3,52
$3{,}21\cdot10^{-4}$	2,50	3,26	4,40	7,50

полиэлектролитных цепей на активность катионов в гелевой фазе по мере разбавления внешнего раствора. Последнее заслуживает особого внимания при оценке накопительной способности ионообменников по отношению к тяжелым металлам.

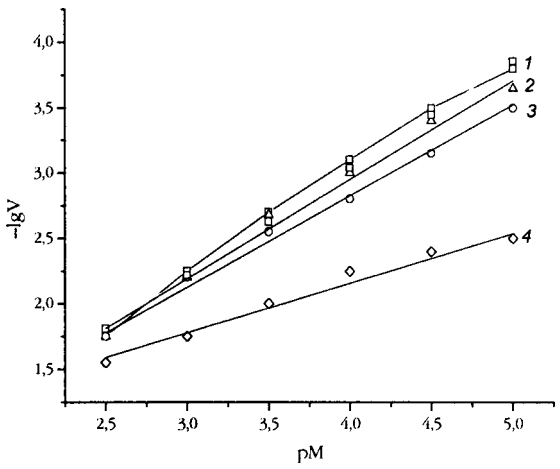


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности ионов кобальта (II) в фазе сорбента (льнокостра, модифицированная магнетитом) от pM подвижной фазы PH подвижной фазы: *1* – 6,4; *2* – 5,1; *3* – 4,1; *4* – 3,2

Инактивация металлов искусственными и природными сорбционно-активными материалами, на наш взгляд, определяется особенностями изменения энергетического состояния ионов в гелевой фазе. Общность закономерностей изменения форм фронтальных выходных кривых для полифункциональных ионообменников прослеживается на рис. 3–5, *а*.

Для разных носителей сорбционно-активных фаз и сорбируемых ионов металлов четко прослеживается одна и та же тенденция – увеличение площади над выходной кривой при уменьшении концентрации металла в подвижной фазе с разбавлением раствора металла более четко проявляются перегибы на выходных кривых, позволяющих в предельном случае графическим методом определять емкость сорбции по каждому виду функциональных групп, а также константы их кислотности, используя уравнение (6). Характерным примером может служить кривая *3* на рис. 4, где четко проявляется четырехступенчатость процесса связывания металла сорбентом. Точки стехиометричности по каждой ступени в данном случае могут быть определены обычными графическими приемами, используемыми, например, в потенциометрическом титровании.

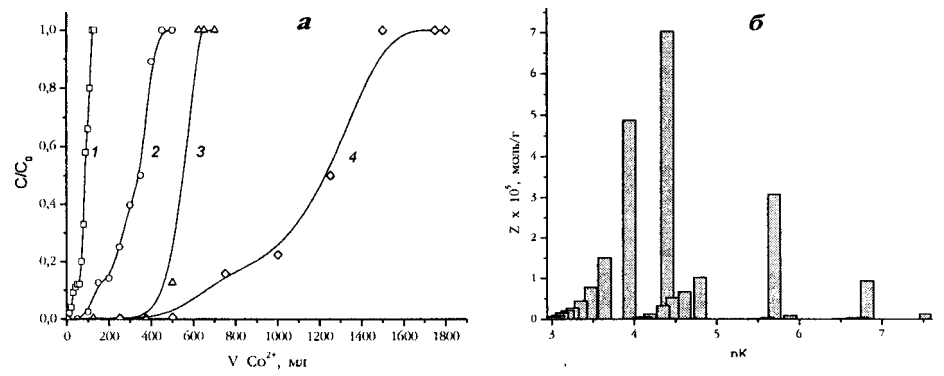


Рис. 3. Выходные кривые (*а*) и pK-спектр (*б*) сорбции ионов Co^{2+} на ионообменике фосфатмагния аммония-магнетит-опилки (ОФМАМ) при исходных концентрациях сорбируемого металла: *1* – 10^{-3} моль/л, *2* – 10^{-4} моль/л, *3* – 10^{-5} моль/л, *4* – 10^{-6} моль/л. Навеска сорбента 0,5 г

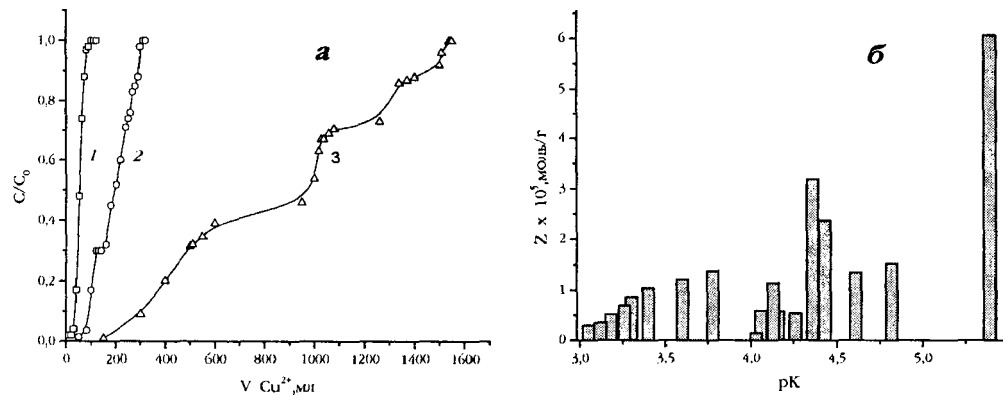


Рис. 4. Выходные кривые (*а*) и pK-спектр (*б*) сорбции ионов Cu^{2+} на ионообменнике донные отложения-кострa при исходных концентрациях сорбируемого металла: *1* – 10^{-3} моль/л, *2* – $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, *3* – 10^{-4} моль/л. Навеска сорбента 0,5 г

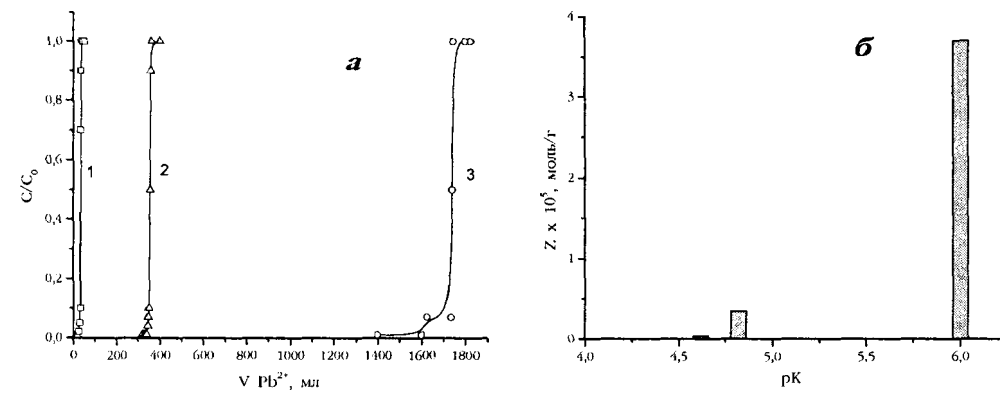


Рис. 5. Выходные кривые (*а*) и pK-спектр (*б*) сорбции ионов Pb2+ на ионообменнике гуминовые кислоты-рогоз при исходных концентрациях сорбируемого металла: *1* – 10^{-3} моль/л, *2* – 10^{-4} моль/л, *3* – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Навеска сорбента 0,25 г

Рассчитанные согласно работам [28, 29] pK-спектры для рассматриваемых систем приведены на рис. 3, *а* – 5, *б*.

Как видно из рисунков, такой способ представления результатов экспериментов наиболее целесообразен при оценке сорбционной способности сложных по составу материалов. Высокая чувствительность pK-спектров к изменению энергии связывания металла и емкости по каждому виду функциональных групп не вызывает сомнения.

В ряду pK-спектров, полученных нами на основе фронтальных выходных кривых, особое место занимают pK-спектры сорбции тяжелых металлов гуминовыми кислотами, иммобилизованными на фитоноситель. Сорбент проявляет четко выраженную монофункциональность.

В Pb-форме pK_{MB} составляет $6{,}00 + 0{,}07$ по основным функциональным группам. Сорбционная емкость по этим группам равна 3,75 ммоль/г (7,50 мг-экв/г). Доля функциональных групп, имеющих pK_{MB} $4{,}83 \pm 0{,}7$ и $4{,}12 \pm 0{,}07$, составляет 9,1 и 0,08 % соответственно от суммарной сорбционной емкости. В этом у

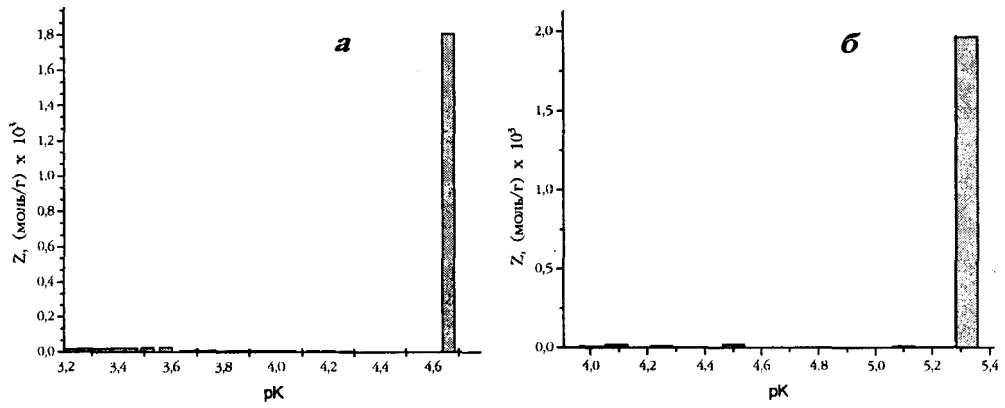


Рис. 6. pK-спектры сорбции ионов Ni^{2+} на ионообменниках КРС 3 пт 40 (*а*) и КРС 12 пт (*б*). Исходная концентрация сорбируемого металла $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Навески сорбентов 0,5 г

сорбента на основе гуминовых кислот проявляется сходство с сульфокатионитами КРС 3 пт 40 и КРС 12 пт. Спектры констант кислотности этих катионитов в Ni-форме приведены на рис. 6.

Монофункциональность сульфокатионитов согласно приведенным pK-спектрам не вызывает сомнения. Однако в отличие от сорбента на основе гуминовых кислот, их сорбционная емкость существенно уменьшается с разбавлением раствора металла в подвижной фазе. Так, полная емкость КРС 3 пт 40 и КРС 12 пт составляет 4,98 и 4,95 мг-экв соответственно. Емкость по ионам Ni^{2+} при концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л для этих катионитов соответственно равна 3,97 и 3,62 мг-экв/г.

Таким образом, микромасштабная фронтальная хроматография тяжелых металлов на искусственных и природных катионообменниках позволяет выявлять тонкие эффекты в процессах межфазного переноса ионов металлов. В сочетании с высокочувствительными методами контроля концентрации металлов на выходе из колонки возможно получение данных в форме pK-спектров не только бренстедовской, но и льюисовской кислотности. Информативность pK-спектров значительно выше в сравнении с обычно представляемыми результатами эксперимента в виде полной обменной емкости или изотерм сорбции. С помощью pK-спектров емкостные и интенсивные характеристики сорбции оцениваются без привлечения дополнительных экспериментов или вычислений. По нашим представлениям, рассмотренный метод найдет применение как в исследовании накопительной способности искусственных адсорбентов и ионообменников, так и в оценке буферности природных объектов к внешнему химическому воздействию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. М., 1995.
2. *Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. Н.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М., 1996.
3. *Самуэльсон О.* Ионообменное разделение в аналитической химии. М., 1966.
4. *Сенявин М. М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., 1960.

5. *Медянцева Э. П., Вертлиб М. Г., Будников Г. К.* // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 3. С. 252.
6. *Hau K. P., Wong P. C. L., Fong W. F.* // Biochem. Int. 1992. V. 28. P. 169.
7. *Медянцева Э. П., Будников Г. К., Бабкина С. С.* // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 10. С. 1386.
8. *Залкин В. М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 9. С. 1638.
9. *Пинский Д. Л.* // Почвоведение. 1998. № 11. С. 1348.
10. *Пинский Д. Л., Пачепская Я. Л.* // Почвоведение. 1991. № 1. С. 133.
11. *Соколова Т. А., Мотузова Г. В., Малинина М. С., Обуховская Т. Д.* // Химические основы буферности почв. М., 1991. С. 108.
12. *Филэп Д., Родли М.* // Почвоведение. 1989. № 2. С. 48.
13. *Гамаюнов Н. И.* // Почвоведение. 1985. № 8. С. 38.
14. *Гамаюнов Н. И.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61, № 5. С. 169.
15. *Спозито Г.* // Термодинамика почвенных растворов. Л., 1984.
16. *Bowden J. W., Posner L. R., Quirk J. P.* // Aust. J. Soil. Res. 1977. V. 15. P. 121.
17. *Healy T. W., White L. R.* // Advan. Colloid. Interfase Sci. 1978. V. 9. P. 303.
18. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. М , 1976. С. 29.
19. *Зареченский В. М., Холин Ю. В., Хорошевский Ю. М., Казакевич Ю. Е.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, № 4. С. 643.
20. *Холин Ю. В., Мирошник Л. В., Бугаевский А. А., Мужин А. В.* // Неформальные математические модели в химической термодинамике. Новосибирск, 1991. С. 35.
21. *Laundberg B., Schindler P. W.* // Analyt. Chem. 1986. V. 58, № 7. P. 1471.
22. *Мейчик Н. Р.* // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М., 1998. Т. 4. С. 100.
23. Электрохимические методы в контроле окружающей среды. М., 1990.
24. *Танабе К.* // Твердые кислоты и основания. М., 1973.
25. *Сумская Н. Р., Холин Ю. В., Зайцев В. Н.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71, № 5. С. 905.
26. *Kraus K. A., Moor G. E.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 1457.
27. *Glueckauf E., Watts R. E.* // Nature. 1961. V. 9. P. 904.
28. *Братская С. Ю., Голиков А. П.* // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 3. С. 265.
29. *Гармаш А. В., Устимова И. В., Кудрявцев А. В. и др.* // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 3. С. 241.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.18:532.71

С. А. МЕЧКОВСКИЙ, М. А. ВЕЙЗЕ, Е. В. ЛИПАЙ, Е. В. МОЛОТОК

ЭФФЕКТЫ СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОЙ СОРБЦИИ В ПРОЦЕССАХ КАТИОННОГО ОБМЕНА

При контакте ионообменных материалов с разбавленными водными растворами электролитов ионы, имеющие заряд, одноименный с зарядом полиона (коионы), исключаются из фазы ионообменника под действием сильного электрического потенциала на границе раздела фаз (потенциал Доннана). Однако полное исключение коионов из гелевой фазы в реальных системах не достигается, и ионообменник, как правило, содержит некоторое количество сверхэквивалентно сорбированных ионов [1]. Явление сверхэквивалентной сорбции представляет особый интерес в связи с тем, что коэффициенты активности поглощенных ионов, рассчитанные из экспериментальных данных по уравнению мембранного распределения Доннана [2, 3], имеют аномально низкие значение. В связи с этим предлагается двухфазная модель поглощенного ионообменником растворителя [4, 5], согласно которой в слоях, прилегающих к полиэлектролитным цепям, жидкость подвергается сильному воздействию электрического потенциала. Другая часть поглощенной жидкости имеет свойства, близкие к свойствам внешнего раствора. При этом соотношение объемов аномального и обычного растворителя определяется концентрацией ионогенных групп и степенью сшивки полимерных цепей ионообменника.

Роль сверхэквивалентной сорбции сильно возрастает при ионном обмене в концентрированных растворах и в растворах на основе водно-органических смесей [1]. В таких системах механизмы межфазного переноса ионов носят более сложный характер, и они до последнего времени мало исследованы.

Авторами [6] установлено значительное влияние природы растворителя на набухание ионообменника, его обменную емкость и способность к регенерации. Установлены исключительно большая роль природы растворителя и необменной сорбции в переносе заряда и массы через ионообменные мембраны [7, 8]. В ионообменных равновесиях многими авторами наблюдалось возрастание сродства ионита к предпочтительно сорбируемому противоиону при замене водного раствора на водно-органический [9, 10]. Для описания обмена в системах ион металла–протон в смешанных растворителях показана применимость уравнения Гиббса – Доннана, используемого обычно в приложении к водной среде. С учетом существенного различия состава внешнего и поглощенного растворителя это уравнение приобретает вид:

$$\lg K_{\text{H}}^{\text{M}} = \frac{P}{2{,}3 \cdot R \cdot T}(\bar{v}_{\text{H}} - \bar{v}_{\text{M}}) + \lg \frac{f_{\text{HR}}}{f_{\text{MR}}} + 2 \cdot \lg \frac{\gamma_{\text{MX}}}{\gamma_{\text{HX}}}, \qquad (1)$$

где K_{H}^{M} – константа обмена, P – давление набухания, $\bar{v}_{\text{H}} - \bar{v}_{\text{M}}$ – молярные объемы ионов водорода и металла в гелевой фазе, $f_{\text{HR}}/f_{\text{MR}}$ и $\gamma_{\text{MX}}/\gamma_{\text{HX}}$ – отношения коэффициентов активности обменивающихся ионов в гелевой фазе и внешнем растворе соответственно.

В работах [10, 11] установлено увеличение сорбции двухзарядных металлов водородными формами катионообменников при переходе от водных растворов к водно-органическим. С ростом концентрации органического компонента наблюдалось усиление эффекта. Однако при обмене на натриевой форме изменение констант обмена оказалось противоположным. Последнее позволяет сделать заключение об определяющей роли сольватационных эффектов при ионном обмене в смешанных растворителях. В таких системах межфазный перенос ионов преимущественно контролируется разницей сольватирующей способности поглощенного и внешнего растворителя. Об этом свидетельствуют результаты экспериментов по необменному поглощению ионов из смешанных растворителей катионообменными смолами и мембранами на их основе [12–14]. Необменно сорбированные ионы, имеющие одноименный заряд с матрицей ионообменника, не участвуют непосредственно в ионообменном процессе, однако вследствие их переноса в гелевую фазу могут существенно влиять на состояние обменного равновесия. Выполненные нами исследования убедительно это подтверждают.

На рис. 1 приведены изотермы обмена Na^+–H^+ на катионообменнике КУ-2·8 в водно-ацетоновых смесях в присутствии Cl^-–ClO_4^- при 25±0,5 °С. При выборе сопутствующих обмену анионов исходили из того, что хлорид- и перхлорат-ионы сильно различаются по их склонности сорбироваться по необменному механизму, т. е. распределяться избирательно между растворителем, поглощенным ионообменником и внешним раствором.

При малом содержании ацетона во внешнем растворе (рис. 1, *а*) эффект сопутствующих ионов относительно небольшой. В области малого заполнения катионообменника ионами натрия предпочтительно сорбируются протоны, причем в большой степени на фоне хлорид-ионов. Последнее можно объяснить более сильным исключением из гелевой фазы аниона меньшего радиуса под действием доннановского потенциала. Необменное поглощение в этой области не играет определяющей роли, поскольку, как было установлено в работе [15], на Н-форме катионита оно намного ниже, чем на солевых формах. В области высокого заполнения полиэлектролита ионами натрия наблюдается обращение избирательности в присутствии хлорид-ионов и становится заметно больше поглощение протонов в присутствии перхлорат-ионов. Таким образом, при переходе к солевой форме эффект необменной сорбции заметно возрастает. Это можно рассматривать как проявление кооперативных эффектов при сольватации ионов металла в гелевой фазе, что обусловливает их ощутимую стабилизацию в данной фазе.

С повышением содержания ацетона во внешнем растворе влияние анионов на избирательность катионного обмена сильно возрастает (рис. 1, *б–г*). Если на

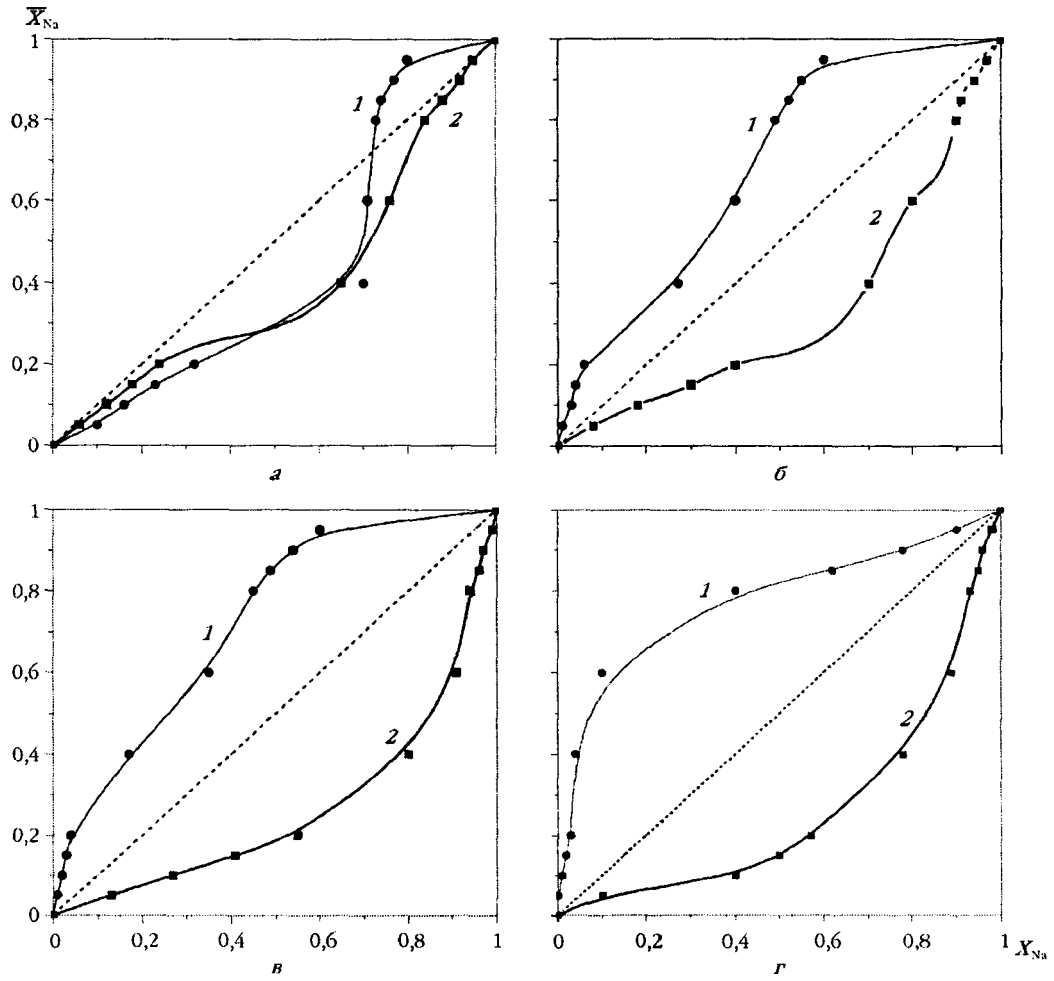


Рис. 1. Изотермы обмена Na–H в смеси вода-ацетон. Мольная доля ацетона $X_2 = 0{,}1$ (*а*); $X_2 = 0{,}3$ (*б*); $X_2 = 0{,}5$ (*в*); $X_2 = 0{,}7$ (*г*). Коионы: Cl^- (*1*) и ClO_4^- (*2*)

фоне перхлорат-ионов при любом составе растворителя избирательно поглощаются протоны, то в присутствии хлорид-ионов четко выражено предпочтительное поглощение ионов натрия. При этом эффекты, связанные с обращением избирательности обмена, обнаруживающиеся при мольной доле ацетона 0,1 (рис. 1, *а*), проявляются и при высоких содержаниях ацетона. Вогнутые участки на изотермах распределения в присутствии хлорид-ионов наблюдаются для всех изученных систем. Эти участки по мере увеличения концентрации ацетона смещаются в сторону более низких степеней заполнения катионообменника ионом металла. Это можно объяснить усилением эффекта кооперативной сольватации сорбции растворенного электролита.

Возрастание необменной сорбции вызывает увеличение вклада дополнительной «емкости» [10] в распределение противоионов между гелевой и жидкой фазами. При этом доля натрия в фазе ионообменника увеличивается вследствие более

интенсивной необменной солевой сорбции в сравнении с кислотами [16]. Дополнительный эффект может быть вызван возрастанием в гелевой фазе соотношения между свободными и «конденсированными» [17] противоионами. Чем больше концентрация противоионов вне поля действия заряженных цепей, тем сильнее стабилизирующее действие, вызываемое кооперативной сольватацией противоионов. Этому в большей мере способствует состав поглощенного катионообменником растворителя, где соотношение воды и ацетона соответствует наибольшей упорядоченности структуры, обусловленной кооперативным характером водородных связей между молекулами воды [18].

Сходные эффекты наблюдаются и при изучении ионного обмена методом потенциометрического титрования. Нередко предпочтительнее проводить исследование электролитов методом потенциометрического титрования не в водном растворе, а в смешанных растворителях [19, 20], т. к. это позволяет дифференцировать способность к диссоциации как кислотных, так и основных функциональных групп. Потенциометрическое титрование полиэлектролитов обычно ведется в присутствии фонового электролита. Если фоновый электролит и не вводится преднамеренно в систему, применяемый в качестве титранта реагент содержит не участвующие в реакции непосредственно катионы и анионы, от природы которых может зависеть ход кривых титрования. Было установлено [21], что присутствие посторонних ионов приводит к ослаблению связывания противоионов фиксированными ионами полиэлектролита. Разбавление внешнего раствора вызывает противоположное действие, т. е. усиление связи между фиксированными ионами и противоионами. Такое заключение было сделано на основе данных о доннановском поглощении ионов из водных растворов, которое приобретало при контакте ионообменника с разбавлением растворами неожиданно большие величины. Впоследствии авторы [22], рассматривая данные потенциометрического титрования растворимых полиэлектролитов, использовали разработанные ими представления о конденсации противоионов на полиэлектролитной матрице. Было показано, что если заряд фиксированного иона превышает некоторую критическую величину, то происходит конденсация части противоионов. В результате этого на нейтрализацию полиэлектролита требуется дополнительное количество противоионов, что и приобретает смысл необменной сорбции. В присутствии посторонних ионов, согласно [21], связывание избыточных противоионов ослабевает и катионообменник в Н-форме становится более кислотным.

В связи с тем, что в смешанных растворителях необменная сорбция намного выше, чем в водной среде, нами изучены кривые потенциометрического титрования ряда катионообменных и анионообменных смол в водно-пропанольных и водно-ацетоновых растворах в присутствии электролитов, о необменной сорбции которых имелись экспериментальные данные. Большая часть изученных нами систем следует правилу: чем выше необменная сорбция ионов фонового электролита, тем легче происходит замена предпочтительно поглощаемого противоиона. Для слабокислотных катионообменников и слабоосновных анионообменников это равнозначно увеличению констант кислотности или основности.

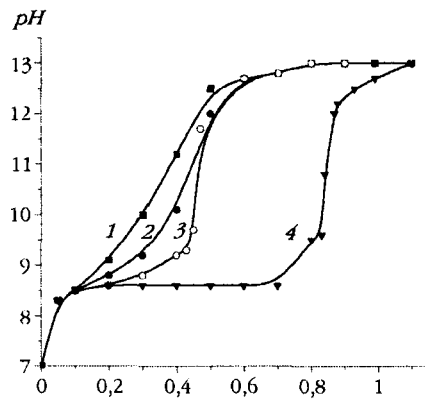


Рис. 2. Кривые титрования КБ–4: *1* – KCl, *2* – $Mg(ClO_4)_2$, *3* – $Mg(NO_3)_2$, *4* – $MgCl_2$. $X_2 = 0,7$

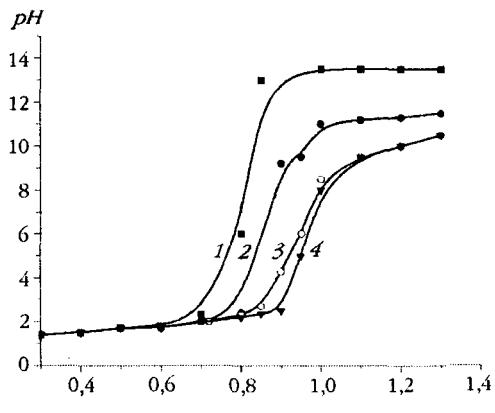


Рис. 3. Кривые титрования КУ-2·6, *n* – число моль прибавленной щелочи на 1 моль функциональных групп: *1* – $Ba(ClO_4)_2$, *2* – $CaCl_2$, *3* – $Mg(ClO_4)_2$, *4* – $MgCl_2$. Мольная доля ацетона $X_2 = 0,7$

При высоких содержаниях органического компонента полностью диссоциированные в воде функциональные группы могут оказаться малодиссоциированными. В таких условиях подбор надлежащего фона может оказаться весьма полезным для реализации того или иного ионообменного процесса.

На рис. 2 приведены кривые титрования Н-формы катионита КБ-4 раствором NaOH, приготовленным на основе смеси воды и пропанола. Ход кривых показывает, что замена одновалентного катиона на двухвалентный в фоновом электролите способствует улучшению обмена протона на ион металла (ср. кривые *1* и *4*). Это согласуется с обычными представлениями, согласно которым уменьшение полярности среды вызывает преимущественное поглощение двухзарядных ионов. Неожиданным может показаться влияние аниона на процесс обмена. Сравнение кривых *2*, *3* и *4* показывает, что с уменьшением радиуса аниона увеличивается количество протонов, обменивающихся на ионы магния при идентичных прочих условиях. От радиуса аниона зависит степень внедрения фонового электролита в гелевую фазу, что в свою очередь влияет на активность ионов магния в этой фазе и, следовательно, его способность замещать протон в слабокислотных группах. Заметное влияние радиуса аниона на обмен протона на металл обнаруживается и для сильнокислотного катионита (рис. 2, 3).

При высоком содержании органического компонента, когда диэлектрическая проницаемость растворителя относительно низкая и структура водородных связей между молекулами воды в значительной мере разрушена, сильнокислотные в водной среде функциональные группы $-SO_3H$ приобретают свойства слабокислотных. В этих условиях электролитный фон играет весьма существенную роль. Сказывается изменение не только участвующего в обмене катиона, но и сопутствующего аниона. Для одного и того же противоиона крутизна функции pH – количество прибавленной щелочи интенсивно возрастает при замене перхлорат-иона на хлорид-ион (ср. кривые *3* и *4* рис. 3).

По данным потенциометрического титрования могут быть определены константы диссоциации ионогенных групп. Обычно для этой цели используют уравнение Гендерсона–Хассельбаха:

$$pH = pK - \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}, \qquad (2)$$

где α – степень нейтрализации ионообменника.

Предполагается, что pH в растворе и гелевой фазе равны между собой. Однако даже в водной среде это условие не всегда выполняется [23], поскольку в ионообменнике имеет место специфическое взаимодействие между участвующими в обмене компонентами и, кроме того, сильно сказывается действие электростатического потенциала фиксированных зарядов. Учет суммарного влияние побочных факторов возможен путем введения параметра n, который определяется экспериментально как тангенс угла наклона прямых на графиках зависимости pH внешнего раствора от $\lg(1/\alpha - \alpha)$. Естественно ожидать, что с изменением состава растворителя и фонового электролита параметр n будет принимать отличные от единицы значения. Об этом свидетельствуют полученные нами данные, которые приведены в табл. 1 и 2.

Отклонения значений параметров n от единицы существенны. В основном эти отклонения имеют тенденцию в сторону уменьшения по мере увеличения концентрации органического компонента и разбавления фонового электролита. Согласно уравнению (2) при $n < 1$ заданной степени нейтрализации ионообменника соответствует более низкое значение pH, измеренное во внешнем растворе, чем то значение, которое было бы получено в гомогенной системе при данной величине pK кислоты. Следовательно, из гелевой фазы вытесняется большее количество протонов в сравнении с расчетным. Это можно рассматривать как следствие более сильного связывания ионов металлов матрицей ионообменника,

Таблица 1

Значение параметра n для катионита КФП в зависимости от природы фонового электролита (0,1 моль/л) и состава растворителя

Мольная доля пропанола во внешнем растворе	n					
	NaCl	LiCl	$MgCl_2$	$Mg(NO_3)_2$	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$
0,1	0,78	0,83	0,89	0,76	1,04	1,25
0,3	0,62	0,71	0,88	0,79	0,83	0,91
0,5	0,61	0,67	0,86	0,78	0,80	0,82

Таблица 2

Значение параметра n для фосфата целлюлозы в зависимости от состава растворителя и концентрации $MgCl_2$ (C, моль/л)

Мольная доля пропанола во внешнем растворе	n		
	$C = 10^{-1}$	$C = 10^{-2}$	$C = 10^{-3}$
0,1	0,74	0,69	0,62
0,3	0,89	0,78	0,74
0,5	0,91	0,80	0,77

70. Зак. 2459.

что согласуется с представлениями о возрастании степени конденсации противоионов симбатно увеличению плотности заряда матрицы полиэлектролита [22].

Рассмотренные результаты с достаточной убедительностью иллюстрируют необходимость учета эффектов доннановской сорбции ионов при описании ионообменных равновесий в смешанных растворителях. Это в равной мере относится к гранулированным ионообменникам и ионообменным мембранам. Накопление и систематизация данных о закономерностях доннановской сорбции приобретает в связи с этим особую актуальность. Исключительную важность представляет оценка влияния коионов на ионообменные процессы при варьировании полярности и структурных характеристик растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кокотов Ю. А., Пасечник В. А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., 1970. С. 57.
2. *Kraus K., Moor G.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 1475.
3. *Glueckauf E., Watts R. R.* // Nature. 1961. V. 191. P. 904.
4. *Tay F.L.* // J. Chem. Soc. 1961. P. 4784.
5. *Ферапонтов Н. Б., Горшков В. И., Тробов Л. Т., Парбузина Л. Р.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68, № 6. С. 1109.
6. *Крешков А. П., Саюшкина Е. Н., Яровенко А. Н., Комарова К. А.* // Современные проблемы экстракции и ионообменной адсорбции. М., 1975. С. 141.
7. *Мечковский С. А.* // Журн. физ. хим. 1978. Т. 52, № 4. С. 1084
8. *Мечковский С. А.* // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 3. С. 387.
9. *Taylor J. M., Strobel H. A.* //J.Phys.Chem. 1982. V.86, № 1. P.135.
10. *Athavale S. N., Cupta A. R.* // Indian J. Chem. V. A19, № 7. P.626.
11. *Cupta A. R., Athavale S. N.* // Indian J. Chem. V. A17, № 3. P. 222.
12. *Мечковский С. А., Акинчиц Е. А.* // Коллоид. журн. 1978. Т. 40, № 3. С. 559.
13. *Мечковский С. А.* // Коллоид. журн. 1978. Т. 40, № 4. С. 786.
14. *Мечковский С. А., Демиденко Л. А., Пальчевская Н. Г.* // Сольватационные процессы в растворах. Иваново, 1985. С. 106.
15. *Акинчиц Е. А., Мечковский С. А., Старобинец Г. Л.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1976. № 1. С. 48.
16. *Акинчиц Е. А., Мечковский С. А.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 2. С. 3.
17. *Manning G. S.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51, № 3. P. 92.
18. *Гусев Н. И.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47, № 9. С. 2327.
19. *Lal S., Christian G. D.* // Anal. Chem. 1971. V. 43, № 3. P. 410.
20. *Тевлина А. С., Коршак В. В., Скрипчекно Н. И., Страховская И. Г.* // Синтетические полиэлектролиты и полимерные дисперсные системы. М., 1973. С. 107.
21. *Gregor H. P., Hamilton M. J., Becher J., Bernstein F.* // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 874.
22. *Manning G. S., Holtzer A.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77, № 18. P. 2206.
23. *Гельферих Ф.* Иониты. М., 1962. С. 159.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Мінск-2001

УДК 541.15:539.163

Г. А. СОКОЛИК, С. В. ОВСЯННИКОВА, С. Л. ЛЕЙНОВА, Т. Г. ИВАНОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ЧЕРНОБЫЛЬСКОГО ВЫБРОСА В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

ВВЕДЕНИЕ

В результате аварии на ЧАЭС в окружающую среду поступило большое количество радиоактивных веществ общей активностью 10^{18} Бк. На начальном этапе значительный вклад в формирование дозовых нагрузок оказывали короткоживущие радионуклиды ^{85}Kr, ^{140}La, ^{239}Np, ^{99}Mo, ^{132}Te, ^{133}Xe, ^{131}I, ^{140}Ba, ^{141}Ce, ^{103}Ru, ^{89}Sr, ^{95}Zr, ^{144}Ce, ^{106}Ru, ^{134}Cs, период полураспада ($T_{1/2}$) которых составляет 0,5–753 сут. В данный момент радиоэкологическая ситуация определяется в основном поведением долгоживущих радионуклидов ^{137}Cs ($T_{1/2}$ = 30 лет), ^{90}Sr ($T_{1/2}$ = 29 лет), ^{238}Pu ($T_{1/2}$ = 89 лет), ^{239}Pu ($T_{1/2}$ = 24 400 лет), ^{240}Pu ($T_{1/2}$ = 6550 лет), ^{241}Am ($T_{1/2}$ = 430 лет).

Результаты радиоэкологического мониторинга свидетельствуют о включении радионуклидов в процессы геохимической и биологической миграции, их присутствии почти во всех компонентах окружающей среды: почве, воздухе, воде, биоте. Однако основная часть радионуклидов по-прежнему продолжает оставаться в почвенном покрове и аккумулируется, главным образом, в корнеобитаемом слое почв [1]. Уровни содержания радионуклидов в воздухе невелики, и дозы облучения за счет ингаляционного поступления радионуклидов малы по сравнению с дозами внутреннего облучения за счет употребления загрязненных продуктов питания [2]. Несмотря на повышение уровня радиоактивного загрязнения поверхностных и грунтовых вод по сравнению с доаварийным периодом, концентрация радионуклидов в природных водах ниже нормативных уровней (за исключением зоны отселения). Основная часть радионуклидов, попавших в водоемы, накапливается в донных отложениях [3]. Загрязнение биоты обычно коррелирует с плотностью радиоактивных выпадений и зависит от биологических особенностей видов. В наибольшей степени загрязнены обитатели почв и донных отложений, среди рыб – хищные виды, птиц – водно-болотные виды, млекопитающих – виды с широким спектром питания [4]. Растения также по-разному накапливают радионуклиды в зависимости от видовой принадлежности [5]. Благодаря применению различных контрмер удалось добиться быстрого снижения содержания радионуклидов в сельскохозяйственных растениях во времени, однако накопление радионуклидов в лесной растительности (ягоды, грибы, лекарственные травы, корма) остается высоким на протяжении всего послеаварийного периода [6]. Высокая миграционная способность характерна также для звена «почва – луговые растения», что обусловлено существова-

нием на лугах дернины, где радионуклиды находятся в состоянии повышенной доступности для корневого усвоения растениями [7]. Этот факт весьма существен, поскольку с лугами и пастбищами связано производство молока и мяса – основных дозообразующих продуктов питания населения загрязненных регионов. Таким образом, природные комплексы являются критическими с точки зрения облучения человека, поэтому наряду с возрождением сельскохозяйственных земель становится актуальной проблема восстановления, сохранения и развития природных экосистем в условиях радиоактивного загрязнения.

В дальнейшем динамика радиационной обстановки будет определяться, главным образом, самопроизвольным распадом радионуклидов, трансформацией их физико-химического состояния и скоростью вертикального заглубления в почве. От этих факторов будет зависеть степень загрязнения основных компонентов окружающей среды и снижение дозовых нагрузок на организм человека.

В данной работе обобщены результаты многолетних исследований поведения основных дозообразующих радионуклидов ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{239,240}Pu и ^{241}Am в различных типах почвенного покрова природных экосистем загрязненных районов Беларуси. Проанализирована динамика изменения физико-химического состояния радионуклидов во времени, в том числе вклад «горячих» частиц в радиоактивное загрязнение и их геохимическая устойчивость. По результатам изучения распределения радионуклидов в системе «твердая фаза почв – поровый раствор» и скоростным параметрам вертикальной миграции радионуклидов в почвенном профиле оценена биологическая доступность ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{239,240}Pu и ^{241}Am и проведена классификация белорусских почв по интенсивности миграционных процессов.

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения миграционной способности радионуклидов в почвенном покрове были выбраны 20 контрольных стационаров с основными видами природных ландшафтов (лес, луг), с разными геоморфологическими уровнями (низкая пойма, терраса, водораздельное плато) и разными типами почв (дерновые, дерново-подзолистые и торфяные). Стационары расположены в зоне отселения (Полесский радиоэкологический заповедник, менее 30 км от ЧАЭС), ближней зоне (Хойникский район, 40–50 км от ЧАЭС), дальней зоне (Кормянский район, 200 км от ЧАЭС; Чериковский район, 250 км от ЧАЭС). Уровни загрязнения стационаров, расположенных в радиусе 50 км от ЧАЭС, составляют 620–6890 кБк/м^2 по ^{137}Cs, 50–640 кБк/м^2 по ^{90}Sr, 0,78–8,10 кБк/м^2 по ^{239,240} Pu, а стационаров, расположенных на расстоянии 200–250 км от ЧАЭС – 800–2000 кБк/м^2 по ^{137}Cs, 11–77 кБк/м^2 по ^{90}Sr, 0,06–0,17 кБк/м^2 по ^{239,240}Pu.

Вертикальная миграция радионуклидов оценивалась по результатам определения содержания радионуклидов в последовательно расположенных слоях почвы (отобранных через 1 см до глубины 10 см, затем через 5 см до глубины 70–100 см). Для сравнительного анализа физико-химического состояния радионуклидов в почвах разного типа с помощью метода последовательной селективной экстракции оценивали запас мобильных и прочносвязанных форм нахождения радионуклидов [8]. Определение содержания «горячих» частиц в образцах почв

проводилось методом радиографии, чувствительность которого позволяет обнаружить частицы с активностью более 10^{-2} Бк [9]. Извлечение почвенных растворов из образцов почв различной степени водонасыщения проводилось методом высокоскоростного центрифугирования с использованием установки SIGMA-4-10. Содержание ^{137}Cs в почвах стационаров определялось с помощью γ-спектрометра ADCAM-300, содержание ^{90}Sr оценивалось радиохимическим способом по β-активности дочернего изотопа ^{90}Y на радиометре КРК-1-01 [10]. Определение содержания ^{238,239,240}Pu и ^{241}Am проводилось посредством радиохимического анализа с использованием ионитов для очистки и разделения радионуклидов и последующим измерением активности образцов на α-спектрометре ALPHA-KING-676-A [11].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ

Анализ радионуклидного состава исследуемых почв и использование расчетно-экспериментального метода Тер-Саакова [12] позволили установить, что в стационарах, расположенных в зоне отселения, доля топливной компоненты в первоначальных выпадениях составляла более 85 %, в ближней зоне – 65–85 %, а в дальней зоне более чем 90 % радиоактивных выпадений имели конденсационную природу. Как в ближней, так и в дальней зонах ЧАЭС значительное количество радионуклидов находилось в составе «горячих» частиц (устойчивых образований микронных размеров с относительно высокой α-, β-, γ-активностью по сравнению с общим фоном радиоактивного загрязнения), причем их количество и активность существенно уменьшались по мере удаления от станции [13]. В послеаварийный период под влиянием различных природных факторов весьма интенсивно протекали процессы диспергирования и химической деструкции «горячих» частиц. В 1999 г. доля радиоактивности, связанная с «горячими» частицами, не превышала 10 % от суммарной активности образцов почв, а плотность загрязнения «горячими» частицами (рис. 1) на территории контрольных стационаров составляла 300–5000 частиц/м^2, что почти на три порядка ниже по сравнению с 1987 г. (390 000–1 200 000 частиц/м^2).

Исследование распределения «горячих» частиц между различными гранулометрическими фракциями почвы показало, что относительное содержание «горячих» частиц увеличивается во времени в наиболее мелких фракциях. В 1997 г. количество «горячих» частиц во фракциях с частицами размером менее 100 мкм составляло 50–90 % от общего содержания частиц в почвенных образцах. Установлено также, что по мере удаления от ЧАЭС увеличивается возможность выхода ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{239,240}Pu и ^{241}Am из «горячих» частиц, причем процесс выщелачивания радионуклидов в органических торфяных почвах протекает более интенсивно, чем в минеральных песчаных и супесчаных почвах.

В результате изучения физико-химического состояния радионуклидов выяснилось [14, 15], что содержание наиболее мобильной обменной формы ^{90}Sr в различных типах почв значительно превышает содержание обменных ^{137}Cs, $^{239, 240}$Pu, ^{241}Am, что связано с преобладанием ионообменного механизма сорбции ^{90}Sr компонентами почвенного комплекса, а также с заметным вкладом растворимых комплек-



Рис. 1. Изменение содержания «горячих» частиц в почвах контрольных стационаров в послеаварийный период

сных соединений ^{90}Sr с низкомолекулярными органическими кислотами и фульвокислотными компонентами почвенного гумуса. Максимальное содержание обменного ^{90}Sr обнаруживается, как правило, в минеральных дерново-подзолистых песчаных почвах. Наименьшая доля обменного стронция характерна для почв с высоким содержанием органических веществ, а также почв, содержащих компоненты, необратимо сорбирующие ^{90}Sr, такие как вермикулит, доломит, магнетит, кальцит.

Основное количество ^{137}Cs, более 50 % от общего содержания, находится в почвах в прочносвязанном состоянии. Запас водорастворимого ^{137}Cs в почвах стационаров составляет 0,1–1,4 %, доля обменных форм – 0,2–30 %. Необратимая сорбция ^{137}Cs глинистыми минералами иллитовой, монтмориллонитовой и вермикулитовой групп является причиной низкого содержания подвижных форм ^{137}Cs в почвенной среде. В высокоорганических почвах (содержащих до 95 % органического вещества) значительную роль в закреплении ^{137}Cs играют органические и органоминеральные компоненты почвы. Однако радионуклиды в данной форме, в отличие от необратимо сорбируемых глинистыми минералами, способны перераспределяться в системе «твердая фаза почвы – почвенный раствор» и являются биологически доступными.

Соотношение между подвижными и фиксированными формами ^{137}Cs на протяжении послеаварийного периода существенно не изменилось: основное количество ^{137}Cs по-прежнему остается в прочносвязанной форме, поскольку один тип фиксации ^{137}Cs в составе матрицы «горячих» частиц трансформируется в другой тип фиксации ^{137}Cs глинистыми минералами почв. В первые годы после аварии (1986—1990 гг.) содержание обменного ^{90}Sr в большинстве почвенных разновидностей ближней зоны ЧАЭС возрастало со временем.

Исследование состояния α-излучающих радионуклидов в почвенном покрове показало, что, несмотря на значительный выход $^{239,240}Pu$ и ^{241}Am из «горячих» частиц, увеличения содержания обменных форм радионуклидов со временем не происходит. Относительно низкое количество подвижных форм трансурановых элементов (рис. 2) обусловлено их способностью образовывать труднорастворимые комплексные соеди-

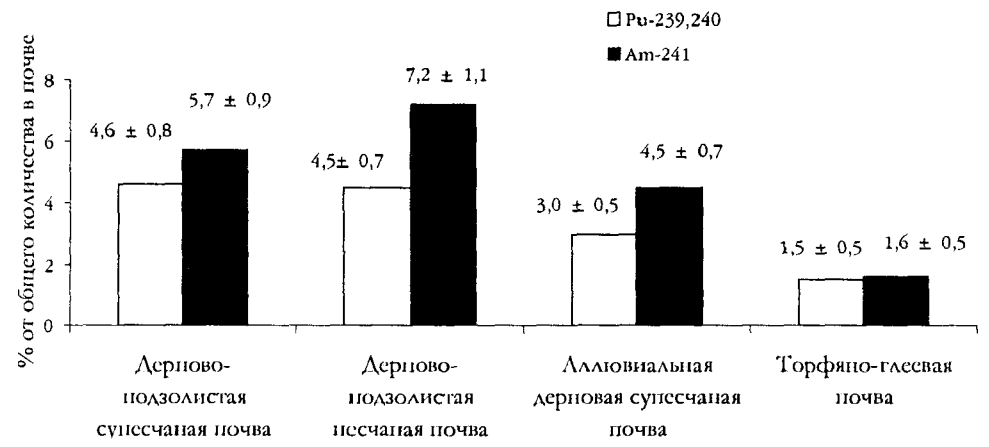


Рис. 2. Относительное содержание обменных форм ^{239,240}Pu и ^{241}Am в почвах

нения с высокомолекулярными компонентами почвенного гумуса и элементоорганическими соединениями на основе железа, алюминия, кальция, а также органоминеральными комплексами с глинистыми минералами почв.

2.2. ПЕРЕХОД РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Подвижность радионуклидов в почвенной среде и их биологическая доступность зависят от содержания радионуклидов в почвенных растворах, являющихся средой аккумуляции наиболее доступных форм как элементов питания, так и токсичных веществ для корневого усвоения растениями.

Как видно из приведенных данных (табл. 1), доля радионуклидов, перешедших из твердой фазы почв в раствор, невысока. Так, количество радионуклидов в почвенной влаге составляет 0,07–1,34 % от их общего содержания в почве. Наибольший переход радионуклидов в жидкую фазу характерен для торфяно-глеевой почвы по сравнению с дерновой и дерново-подзолистой почвами. Доля ^{90}Sr, перешедшего в раствор различных типов почв, выше, чем ^{137}Cs, а доля ^{241}Am выше, чем ^{239,240}Pu. Количество радионуклидов, переходящих в поровые растворы, находится в соответствии с их физико-химическим состоянием в почвах.

Важной характеристикой, отражающей сорбционную способность почв по отношению к радионуклидам, является коэффициент межфазного распределения K_d, характеризующий отношение равновесных концентраций радионуклидов в твердой и жидкой фазах почв. Максимальные значения K_d характерны для ^{137}Cs (1410–6100 л/кг), K_d для ^{90}Sr составляет 43–150 л/кг, для трансурановых элементов – 82–770 л/кг [16]. Более высокие значения K_d соответствуют большей сорбционной способности почв по отношению к радионуклидам и их меньшей концентрации в поровом растворе. K_d зависит также от типа почв: в дерново-подзолистых почвах он значительно меньше, чем в дерновых и торфяных. Обнаружена корреляционная связь между концентрацией K^+(мэкв/л) и удельной активностью радионуклидов (Бк/л) в поровых растворах,

Таблица 1

Переход радионуклидов из твердой фазы почв в жидкую

Радионуклиды	Активность почвы, Бк/кг	Активность почвенного раствора, Бк/л	Доля в почвенном растворе, %
Дерново-подзолистая песчаная			
^{137}Cs	45900±2900	32,6±5,2	0,018±0,04
^{90}Sr	1190±100	27,7±4,3	0,59±0,14
^{239,240}Pu	78,8±7,9	0,46±0,06	0,15±0,03
^{241}Am	80,2±8,0	0,98±0,10	0,31±0,06
Дерновая супесчаная			
^{137}Cs	38600±2500	8,51±0,70	0,012±0,02
^{90}Sr	3480±300	58,2±6,5	0,91±0,18
^{239,240}Pu	124±9	0,16±0,02	0,07±0,02
^{241}Am	119±8	0,55±0,07	0,25±0,05
Торфяная глеевая			
^{137}Cs	550500±31900	90,1±5,4	0,034±0,004
^{90}Sr	18700±1570	121±14	1,34±0,27
^{239,240}Pu	237±12	0,72±0,07	0,63±0,09
^{241}Am	259±13	1,21±0,12	0,97±0,15

коэффициенты линейной корреляции имеют следующий вид: ^{137}Cs – R = 0,83+0,16, ^{239,240}Pu – R = 0,80+0,23, ^{90}Sr – R = 0,74+0,25, ^{241}Am – R = 0,72+0,26. Выявленные зависимости свидетельствует о том, что увеличение содержание калия способствует переходу всех радионуклидов в поровые растворы. С повышением содержания кальция отмечается тенденция к снижению поступления ^{90}Sr и к увеличению поступления ^{241}Am и ^{239,240}Pu в поровые растворы. Рост содержания мобильных компонентов почвенного гумуса в растворе усиливает переход ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{239,240}Pu и ^{241}Am в поровую влагу. Корреляционная связь установлена между содержанием водорастворимых органических компонентов (%) и удельной активностью ^{137}Cs (Бк/л) в растворе (R = 0,78+0,17), а также удельной активностью ^{241}Am (Бк/л) в растворе (R = 0,74+0,25). Аналогичные связи для плутония и стронция значительно слабее. Полученные данные указывают на необходимость комплексного подхода при разработке контрмер по снижению поступления радионуклидов в растительность, в частности, при проведении известкования почв следует учитывать влияние изменения состава поровых растворов на подвижность всех радионуклидов, присутствующих в почве.

2.3. ВЕРТИКАЛЬНАЯ МИГРАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

Большинство разновидностей белорусских почв обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам. Сформировавшееся в первые послеаварийные годы вертикальное распределение радионуклидов является довольно устойчивым: в большинстве стационаров по истечении 15 лет основная часть радионуклидов обнаруживается в аккумулятивном горизонте почв. Миграционные свойства радионуклидов слабо выражены в автоморфных дерново-подзолистых почвах суходольных лугов: вследствие задернованности почв до 90 % ^{137}Cs, ^{239,240}Pu и ^{241}Am сконцентрировано в верхних (0–5)-сантиметровых слоях почв. В лесных дерново-подзолистых почвах невысокая скорость проникновения радионуклидов объясняется аккумулирующим действием лесной подстилки.

Интенсивность миграции радионуклидов увеличивается в условиях повышенного влагосодержания во всех типах почв (дерново-подзолистых, дерновых, торфяных). В торфяно-болотных и пойменных дерновых почвах с длительным периодом обводнения выявлена наиболее высокая скорость вертикальной миграции радионуклидов.

Следует заметить, что в различных ландшафтных ситуациях ^{90}Sr мигрирует в глубь почвенного профиля быстрее, чем ^{137}Cs. Так, в 1999 г. содержание ^{137}Cs в почвах стационаров на глубине более 10 см составляло 0,3–25 %, в то время как количество ^{90}Sr достигало 3–75 %. На разном расстоянии от ЧАЭС скорость миграции ^{241}Am в нижние слои почв несколько выше, чем $^{239,240}Pu$. Это означает, что вертикальное перераспределение радионуклидов коррелирует с их формами нахождения в почве.

На основании экспериментальных данных были рассчитаны скоростные параметры вертикальной миграции радионуклидов [17], позволившие классифицировать многочисленные почвенные разновидности по интенсивности миграции в них радионуклидов (табл. 2).

I группа включает автоморфные дерново-подзолистые почвы различного гранулометрического состава, они характеризуются низкой линейной скоростью миг-

Таблица 2

Классификация почв по скорости миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr

Группа	Скорость миграции Cs-137, см/год	Тип почвы	Скорость миграции Sr-90, см/год	Тип почвы
I	<0,5	а) дерново-подзолистые различного механического состава (автоморфные) б) торфяные мелиорированные в) дерново-подзолистые глееватые и глеевые (мелиорированные)	<0,5	торфяные мелиорированные
II	0,5—0,7	дерново-подзолистые различного механического состава (с признаками остаточного увлажнения)	0,5–1,0	а) дерново-подзолистые различного механического состава (автоморфные) б) дерново-подзолистые различного механического состава (с признаками остаточного увлажнения) в) дерново-подзолистые глеевые (мелиорированные)
III	0,7—1,2	а) дерново-подзолистые глееватые и глеевые различного механического состава (в условиях остаточного увлажнения) б) торфяно-болотные	1,0–1,5	а) дерново-подзолистые глеевые б) дерново-глеевые
IV	>1,2	дерново-глеевые	>1,5	а) торфяно-болотные б) рыхлопесчаные

рации ^{137}Cs (< 0,5 см/год). В состав II группы входят дерново-подзолистые почвы с признаками избыточного увлажнения, имеющие умеренную линейную скорость миграции ^{137}Cs (0,5–0,7 см/год). К III группе относятся дерново-подзолистые глеевые и глееватые почвы различного гранулометрического состава, линейная скорость миграции ^{137}Cs в данных почвах составляет 0,7–1,2 см/год. В результате проведения агромелиоративных мероприятий изменяется водно-воздушный и окислительно-восстановительный режим этих почв, и поэтому повышается прочность связи ^{137}Cs, сорбированного на поверхности почвенных минералов и коллоидов. При этом линейная скорость вертикальной миграции ^{137}Cs уменьшается до 0,4–0,5 см/год, вследствие чего сухие почвы данного генезиса переходят в I группу. III группа включает также торфяно-болотные почвы. К IV группе относятся дерново-глеевые почвы различного гранулометрического состава. Эти почвы характеризуются значительной обводненностью, высокой степенью насыщенности основаниями, скорость миграции ^{137}Cs в них более 1,2 см/год. Классификация почв по интенсивности миграции в них ^{90}Sr несколько отличается по сравнению с ^{137}Cs (см. табл. 2). Наиболее низкая скорость миграции ^{90}Sr (< 0,5 см/год) характерна для торфяных мелиорированных почв, наиболее высокая скорость (> 1,5 см/год) – для торфяно-болотных почв и пойменных дерновых почв. Аномально высокая скорость миграции ^{90}Sr (> 5 см/год) зафиксирована в слабозадернованных рыхлопесчаных почвах.

В табл. 3 приводятся данные, показывающие глубину залегания центра суммарного запаса плутония и америция в 2000 г. в почвах разного типа и средние значения линейной скорости вертикальной миграции радионуклидов. Скорость миграции трансурановых элементов зависит от удаленности стационара от места аварии: на расстоянии менее 20 км от ЧАЭС заглубление радионуклидов в почвенном профиле меньше, чем на расстоянии 40 км, что обусловлено большим вкладом топливной компоненты. Интенсивность миграции $^{239,240}Pu$ и ^{241}Am также зависит от степени увлажнения почв. Так, несмотря на большую удаленность от места аварии, в мелиорированной торфяной почве заглубление радионуклидов меньше, чем в заболоченной торфяно-глеевой почве (см. табл. 3). В целом скорость миграции трансурановых элементов невысокая – 0,14–0,46 см/год.

В соответствии с параметрами вертикальной миграции наиболее высокая подвижность в почвенном покрове характерна для ^{90}Sr, радионуклиды ^{137}Cs, $^{239,240}Pu$,

Таблица 3

Скоростные параметры плутония и америция

Тип почвы, расстояние от ЧАЭС, км	Центр запаса, см от поверхности почвы		Линейная скорость, см/год	
	$^{239,240}Pu$	^{241}Am	$^{239,240}Pu$	^{241}Am
Луговая дерновая супесчаная (низкая пойма), 40	4,2	4,9	0,30	0,35
Луговая дерновая супесчаная (низкая пойма), < 20	2,0	3,5	0,14	0,25
Лесная дерново-подзолистая песчаная (терраса), 40	5,9	6,4	0,42	0,46
Дерново-подзолистая песчаная (терраса), < 20	3,5	4,2	0,25	0,30
Торфяная мелиорированная (заболоченный участок террасы), 40	3,6	3,9	0,26	0,28
Торфяно-глеевая (пониженный участок надпойменной террасы), < 20	4,3	4,9	0,31	0,35

^{241}Am, как правило, мигрируют в профиле однотипных почв медленнее. Это согласуется с данными по запасу мобильных форм радионуклидов и коэффициентам их межфазного распределения в почвах разного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в работе результаты не только расширяют представление о поведении радионуклидов в естественных природных условиях, но и имеют практическое значение, поскольку могут быть использованы для разработки прогнозов самоочистки почв и организации контрмер на загрязненных территориях. Выявлено, что в настоящее время в большинстве случаев достигнуто стационарное соотношение между мобильными и малоподвижными формами нахождения в почвах основных дозообразующих радионуклидов и поведение ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{239,240}Pu, ^{241}Am определяется, главным образом, характеристиками почвенной среды. Следовательно, целенаправленное изменение физико-химических свойств почв позволяет регулировать сорбционные свойства почв по отношению к радионуклидам различной химической природы и разработать способы повышения фиксации радионуклидов в почвах разного типа. Установленные коэффициенты распределения в системе «твердая фаза почвы – поровый раствор» позволяют дифференцировать почвы по изменению подвижности и биологической доступности радионуклидов и представляют основу для разработки методов снижения их поступления в растительность. Классификация почвенных разновидностей в соответствии со скоростными параметрами радионуклидов позволяет создать региональные радиоэкологические карты, необходимые при разработке стратегии реабилитации пострадавших территорий и определении критериев вмешательства в природные процессы в разное время после аварии на ЧАЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экологические, медико-биологические и социально-экономические последствия катастрофы на ЧАЭС в Беларуси. Национальный доклад. Мн., 1996.

2. *Другаченок М. А., Миронов В. П., Кудряшов Б. П. и др.* // Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук. 1991. № 4. С. 73–77.

3. Последствия чернобыльской катастрофы в Республике Беларусь. Национальный доклад. Мн., 1996.

4. Животный мир в зоне аварии ЧАЭС. Мн., 1995.

5. Радиоактивное загрязнение растительности Беларуси. Мн., 1995.

6. Лес. Человек. Чернобыль. Лесные экосистемы после аварии на Чернобыльской АЭС: состояние, прогноз, реакция населения, пути реабилитации. Гомель, 1999.

7. Сельскохозяйственная радиоэкология. М., 1991.

8. *Петряев Е. П., Овсянникова С. В., Любкина И. Я. и др.* // Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук. 1990. № 4. С. 65–69.

9. *Быховский А. В., Зараев О. М.* Горячие частицы при техническом использовании ядерной энергии. М., 1974.

10. Методические инструкции по определению Sr-90 и Cs-137 в почвах и растительности. М., 1985.

11. *Павлоцкая Ф. И., Мясоедов В. Ф.* // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 3. С. 193–209.

12. *Ter-Saakov A. A., Glebov M. V., Gordeev S. K.* //Working materials of conference on the radiobiological impact of hot particles from the Chernobyl fallout: Risk assessment. Vena, 1992. P. 1–37.

13. *Петряев Е. П., Лейнова С. Л., Соколик Г. А. и др.* // Геохимия. 1993. Т. 7. С. 930–939.

14. *Petryayev E. P., Ovsiannikova S. V., Kiltchitskaya S. I. et al.* //. Acute and late consequences of nuclear catastrophes: Hiroshima–Nagasaki and Chernobyl: Proc. of Belarus–Japan Symp. Minsk, 1995. P. 231–243.

15. *Соколик Г. А., Лейнова С. Л., Иванова Т. Г. и др.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. биол. наук. 2000. № 1. С. 77–82.

16. *Овсянникова С. В., Соколик Г. А., Эйсмонт Е. А. и др.* // Геохимия. 2000. № 1. С. 222–234.

17. *Arapis G., Petrayev E., Shagalova E. et al.* // J. Environ. Radioactivity. 1997. V. 34, № 2. P. 171–185.

Мінск-2001

ABSTRACTS

Sviridov V. V., Branitski G. A., Ivashkevich O. A. **Chemistry in Belarusian State University.**

Chemistry department of Belarusian State University celebrates its 70th anniversary in 2001. The paper considers the directions of the scientific research conducted on the department in the past and today.

Sviridov V. V., Branitski G. A., Rakhmanov S. K. **Heterogeneous reactions in solids and aqueous solutions that produce nanodispersed metals and nanostructured metal films.**

A review of the results of the long-term experimental investigations in chemistry of solids conducted by the authors or with their supervision on Chemistry Department and in Physical-Chemical Research Institute of Belarusian State University with the emphasis on the formation and growth of nanodispersed metals and nanostructured metal films in the photolytic or thermal decomposition of solids and chemical reduction of metal ions on the activated surfaces in aqueous media.

Bashmakov I. A., Kaputsky F. N. **Development of methods of creation lowdimentional structures and research their properties.**

The basic physicochemical parameters of formation of lowdimentional reticulate structures from polymeric precursors such as nitrocellulose and carboxylated nitrocellulose are determined.

Carbon structures and various on function properties metaloxide structures from SnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, $MgFe_2O_4$ and $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ are received on the basis of the polymeric precursors structured in files with hexagonal symmetry of cells.

The conducting properties of reticulate structures from carbon and SnO_2 are investigated and the mechanism of charge carry in them is offered.

Lesnikovich A. I., Vorobyova S. A. **Interphase synthesis of the dispersed metals and their compounds.**

The preparative peculiarities of the interphase synthesis and the properties of the nanosized metals and their compounds obtained by this method are discussed. The state (sediment, film, colloidal solution) and the phase of the reaction product's localization (organic, water or interface) is shown to depend on such factors as the nature, concentration and ratio of the reagents, reaction temperature, volume of the phases and interface area. The properties of the resulting metals and their compounds are differ from one's of the corresponding substances precipitated from the homogeneous (aqueous) solutions.

Zheludkevich M. L., Gusakov A. G., Voropaev A. G., Vecher A. A., Kozyrski E. N. **Interaction of transitive metals with atomic oxygen fluxes.**

Kinetics of interaction of iron, nickel, copper and silver with atomic and molecular oxygen fluxes was investigated in a wide temperature range. Molecular oxygen dissociation was shown to cause a considerable increase in oxidation rate of metals. In the case of nickel and copper lower activation energy was observed for atomic oxygen oxidation in comparison with

molecular oxygen oxidation. For iron in atomic oxygen an increase in rate of dissolved carbon burn-out was observed as compared with molecular oxygen. Study of copper and silver oxidation by atomic oxygen had shown the necessity to consider a possibility of «recombination reduction» reactions which may affect the oxidation kinetics of given metals in considerable extent.

Yukhnevich A. V. **Some features of an atomic structure of silicon monocrystals.**

A number of new structural defects in a volume and on surfaces of Si-monocrystals were detected and studied by different experimental methods. In particular, new deep-level defects incorporating impurity atoms were first discovered which produce luminescent spectral bands with characteristic sharp zero-phonon lines. Such luminescent spectra have provided a way to develop new methods of impurity concentration measuring in Si-monocrystals. The phenomenon of the reversible reconstruction of the surface cluster atomic structures resulting from the electric field influence was observed on Si-surfaces. The main structural and electronic features of the clusters were determined by tunneling microscopy and spectroscopy. It is suggested to consider such clusters as promising memory cells for high-density probe-based data storage devices.

Kulak A. I., Sviridov D. V. **Photoelectrochemistry of semiconductor oxides and molecular aggregates.**

The paper summarizes the results of the investigations on the kinetics and mechanisms of photoelectrochemical processes at the non-stoichiometric semiconductor oxides (TiO_2, WO_3, CdO) and polymethyne dye polymeric aggregates. The effect of inhomogenity inherent in heavily doped oxides on their electro- and photoelectrochemical behaviour, the role of exciton and photohole mobility in the formation of the photoelectrochemical response of the molecular aggregates, and the peculiarities of charge collection in nanostructurated oxide and dye films are discussed.

Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. **Development of computerized electrochemical techniques for investigation of superdispersed substances and thin films.**

The paper reviews the development of the electrochemical techniques for michroheterogeneous systems investigation based on the application of the virtual electrochemical instruments. The computer programs of the virtual instruments employ the signal processing and real-time control capacity of the modern general purpose Intel processors that result from their advanced architecture. The programs run in the real-time system installed under Windows environment and provide the efficient real-time control of the electrochemical experiment, analysis of the acquired data and graphical visualization of the computed relationships that characterize the investigated material. The advantages of the virtual electrochemical instruments over the common automated equipment are explained in detail by the example of a new potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy technique that provides simultaneous investigation of the electrochemical impedance dependence on the electric current frequency and electrode potential.

Artemyev M. V. **Collective effects in ensemble of semiconductor nanocrystals and quantum dots in photonic dots microstructures.**

New types of collective effects in the ensemble of quantum confined semiconductor nanocrystals are discussed. Highly localized electron states in individual nanocrystals transform to the collective extended states in close packed ensembles, which result in dramatic changes in optical properties. When incorporated into spherical microcavity (photonic dot) the

quantized electron states of nanocrystals are coupled strongly to quantized photon states in photonic dot resulting in unusual properties, like Purcell effect, room tempeature low threshold lasing, optical modeblinking.

Gurin V. S. **Nonempirical calculations of semiconductor clusters.**

Results of nonempirical quantum chemical MOLCAO calculations of different size semiconductor clusters are analysed. The clusters under study contain up to tens of atoms, and several series of Cd_xS_y (x J 17, y J 32) are considered including also additionally joined hydrogen atoms and organic moieties. A dependence of geometry and electronic structure on cluster sizes and the nature of terminating groups is investigated. A correspondence with experiment is indicated for these clusters.

Branitski G. A. **Silver Filamentous Crystal Structure Growth on Copper Surface During Ag^+ Contact Reduction in the Aqueous Medium.**

The topochemistry of the processes that proceed on the surface of copper foil and wire during the chemical interaction of Cu with Ag^+ ions at different $AgNO_3$ concentration in the aqueous solution has been investigated by various techniques. Periodic growth of filamentous structures (up to 3 cm in diameter) from silver crystals in the form of needle, thread, plate, dendrite and cuboctahedron has been discovered. Ag microcrystal formation in the solution was also observed during the growth of the structures on the copper surface. Current oscillations were recorded in the electric circuits formed from different growing structures in the same solution. The mechanisms of Ag crystal growth is discussed.

Stepanova L. I. **Electroless and electrochemical deposition of metals, alloys and metal-oxide composites on nonconducting substrates.**

The review summarizes results of the investigations in the area of nonsilver photography and continuous and selective deposition of metals, alloys and composites from aqueous solutions on nonconductive substrates that took several years. The main direction of the research was the development of the principles of photographic imaging on copper-containing photolayers with nonsilver development. The nontraditional methods of dielectric substrates surface activation before metal deposition were created on the bases of these principles. The review also present the ways to control and manage composition, structure and properties of deposited from solutions metals, alloys and composites.

Gaevskaya T. V., Tsybulskaya L. S. **Participation hydrogen-containing reducers in chemical and electrochemical deposition of metals.**

The features of reception high-dispersing of powders (nickel and copper) and amorphous films metal - boron (metal - nickel, cobalt, or alloy nickel - iron) from water solutions are investigated. The laws and mechanism of incipient states of reactions with participation hydrogen-containing of reducers - sodium boronhydride, dimethylaminoboron, hydrazineboron and formaldehyde resulting in to formation of metals are investigated that at the end defines features of structure and properties both powdery products of reduction, and films, which can be formed on various substrates.

Vorobyova T. N., Rimskaya A. A. **Electroless Gold Plating from Solutions.**

The processes of electroless and immersion gold plating from cyanoaurate solutions were investigated. It was shown that gold reduction with hypophosphite dissolved in the solution or with nickel and copper from the substrate is accompanied by the side processes of Ni or Cu dissolution owing to the reduction of hydrogen ions or the dissolved oxygen. This dissolution is provoked by the appearance of galvanic couples. The dissolved nickel and copper are partially codeposited with gold. These metals include in the near surface gold film

zone and then they again take part in gold cementation or they catalyse the reaction of hypophosphite oxidation. Gold films are limited in thickness (0.1-0-3 mm) mainly owing to the adsorption of the gold cyanide in a trace quantity. The results of this investigation were used for working out the technology of electroless gold film plating.

Ivanovskaya M. I. **Ultra dispersed oxides as a carrier of gas-sensors semiconductors activity.**

The experimental results of gas sensitivity of ultra dispersed metal oxides with semiconductor properties have been summarized. The interaction mechanism of oxides surface with gases of different chemical nature (CO, NO_2, O_3, C_2H_5OH) was discussed. The oxides electroconductivity changes was caused by gas-surface contact. Based on determined differences, we are selected the primary ways of the gas sensitivity control of oxides materials on different gases.

Streltsov E. A. **Underpotential deposition of metals on chalcogenide semiconductor electrodes.**

The processes of the dark and photoinduced underpotential deposition (UPD) of Pb ad-atoms on p-type Se electrodes have been studied. Under illumination with light absorbed by Se, the photoinduced UPD of Pb ad-atoms (appr. a monolayer) occurs on the Se electrode. The Pb ad-atoms modify the Se surface and form electronic surface states in the Se bandgap. In the dark, the Pb UPD occurs only on the electrode surface on which PbSe clusters were deposited. These clusters are formed both as a result of the chemical interaction of surface Se atoms with Pb_{bulk} particles deposited at the cathodic polarization and due to the interaction of electrochemically generated H_2Se with Pb^{2+} cations. The processes of the dark and photoinduced UPD Pb and Cd ad-atoms on p-CdTe and p-ZnTe have also been studied.

Shchukin G. L., Belanovich A. L. **Processes and products of electrochemical and plasma-electrochemical transformations on a surface of aluminium and some others metal electrodes in electrolytes of different chemical compositions.**

Research results of electrochemical and plasma-electrochemical syntesis of aluminium and some other metals oxides are summrized. This processes runs on a metal surface. Modification of Al porous oxide films is well-handled. The possibility of ultradispersed oxide formation is investigated. All of the investigations were carried out during last 20 years at neorganic Chemistry Department of BSU.

Kostyuk N. N., Dick T. A. **Synthesys and physical-chemical investigation of rare-earth chelate complexes.**

The article touches upon the problems concerning synthesis of rare earth b-diketonates and its physical-chemical investigations. Different methods of synthesys of rare earth b-diketonates are presented. There are direct interaction method, change ligand method, electrochemical method and other in the article. The electrochemical method is the best for synthesis of rare earth b-diketonates. The electrochemical synthesis rules out hydrolysis of chelate complexes. In addition this method is made possible obtaining non-traditional valency chelate complexes of rare-earth elements.

Chevtchouk T. A., Epstein O. L., Kulinkovich O. G. **Oxycyclopropanes in natural compounds synthesis.**

The syntheses of natural compounds on the basis of the reactions of easily available functionally substituted oxycyclopropanes with retention, expansion and opening of the three-carbon ring are reviewed.

Bobrov D. N., Tyvorskii V. I. **Synthesis of perfluoroalkylated heterocyclic compounds on the basis of acetyloxiranes and heterosubstituted methylvinylketones.**

New and effective procedures for the synthesis of perfluoroalkylated 4*H*-pyran-4-ones starting from 3-hydroxy-6-(perfluoroalkyl)-2,3-dihydro-4*H*-pyran-4-ones, as well as b-substituted methylvinylketones have been reviewed. 2-(Trifluoromethyl)-4*H*-pyran-4-ones were found to be suitable precursors for the corresponding 4(1*H*)-pyridinones and 4-pyridinols. A convenient approaches to potentially biologically active fused aza-heterocycles such as benzo[d][1,6]naphthyridines, 1*H*-pyrazolo[4,3-c]pyridines, 1*H*-pyrrolo[3,2-c]pyridines have been disclosed.

Ivashkevich O. A., Lesnikovich A. I., Gaponik P. N., Balabanovich A. I. **The thermal decomposition of aminotetrazoles.**

The thermal decomposition of 5-aminotetrazole, 1-methyl-5-aminotetrazole, 1,5-diaminotetrazole, poly-1-vinyl-5-aminotetrazole and sodium salt of 5-aminotetrazole have been studied by thermogravimetry, thermal volumetric analysis, DSC, DTA and EGA. Based on the content of products of thermal decomposition and the kinetic consideration, the mechanism of thermal decomposition of aminotetrazoles has been derived. Two routes of the splitting of tetrazole ring leading either to elimination nitrogen or hydrogen azide are suggested. It was assumed, that hydrogen azide splits out from the prothotropic forms of the tetrazole ring, which have hydrogen atoms by nitrogens in the ring. Experimental study as well as literature data on the amino-imino tautomerism are in agreement with the suggested mechanism of the decomposition of the tetrazole ring.

Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. **Quantum-chemical and spectroscopic study of N-substituted tetrazoles.**

The obtained under the supervision of authors and the literature data on NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{15}N) spectroscopic and theoretical (MNDO, AM1, PM3, ab initio) investigations of electronic and geometrical structure, dipole moments, energetic characteristics, including enthalpies of formation, energies of protonation and deprotonation and other properties of wide range of N-substituted tetrazoles have been summarized. The accuracy of evaluation of the above mentioned characteristics was evaluated and correlations between the calculated and experimental parameter's of N-substituted tetrazoles were found. The revealed correlation's allow one to explain obtained results and foresee properties and reactivity of these compounds.

Kabo G. Ya., Blokhin A. V., Paulechka E. U. **The thermodynamic properties of cyclohexyl esters and the effect of hole formation process to the thermodynamic properties of their phase transitions and glass transitions.**

The heat capacities between T = (5 and 320) K and the enthalpies of phase transitions of cyclohexyl formate, acetate, butyrate, and valerate in the condensed state were determined by adiabatic calorimetry. All the substances were found to form glasses. Cyclohexyl acetate had a solid-to-solid transition. The configurational entropies of the investigated substances in the liquid state were considered according to Adam-Gibbs theory. The enthalpies of hole formation in liquid esters were estimated from the temperature dependences of their densities. The heat capacity jumps at fusion, glass transition and vaporization of the compounds were analyzed in terms of the hole theory of liquids.

Diky V. V., Zhura L. S., Kabo G. J. **Theoretical study of the thermodynamics properties of polyhedranes.**

Results of calculations of thermodynamic properties (heat capacities, standard entropies, and enthalpies of formation) of polyhedranes C_4H_4 to $C_{60}H_{60}$ (tetrahedrane, triprismane, cubane, pentaprismane, hexaprismane, heptaprismane, octaprismane, truncated tetrahedrane,

truncated octahedrane, truncated cubane, and truncated icosahedrane) in the ideal gas state are presented. Selection of standard enthalpies of formation and vibrational frequencies is substantiated. Relations of thermodynamic properties to molecular structure of polyhedranes are analysed.

Blokhin A. V., Charapennikau M. B., Kabo G. J. **The energy states of molecules in the plastic crystals of some cage hydrocarbons and their hydroxyl derivatives.**

The results of the investigations of phase transitions for some cage hydrocarbons and three adamantanols in the condensed state are presented; the orientation contributions to the heat capacity and the entropy of their «plastic» crystals are calculated; the X-ray analysis of high- and low-temperature crystalline phases for adamantanols are carried out. The parameters of orientational disorder of molecules in the «plastic» crystals of the studied compounds are evaluated. The influence of hydrogen bonding is taken into account when calculating the numbers of non-equivalent orientations of molecules in the «plastic» crystals and the mean energy differences between the «plastic» and the «basic» orientations for adamantanols. The energy parameters of H-bonding are determined from i.r. spectra.

Shkumatov V. M., Usova E. V., Radiuk V. G., Frolova N. S., Raikov A. V., Novikova L. A., Nazarov P. A., Drutza V. L., Luzikov V. N. **New approaches to steroids synthesis.**

A variant of cholesterol side chain cleavage system (fusion protein F2), containing in a single polypeptide chain three protein domains with necessary prostetic groups (heme, FAD, 2Fe-2S-cluster) was synthesized. Selective affinity sorbents in a combination with HPLC were applied for isolation and purification F2. It is established, that a rather low expression level of full-length F2 and decreasing of its functional activity are caused by incomplete polypeptide chain synthesis, suboptimal domains folding, proteolytic degradation and restrictions at prostetic groups embedding. Incubation of progesterone with of transformed *Saccharomices cerevisiae* YEp51/17α, expressed bovine adrenocortical P450c17, yielded, in addition to 17α-hydroxyprogesterone, a new end steroid product. This substance was purified by repeated TLC and HPLC and structure as 17α,20α -dihydroxypregn-4-ene-3-one was determined by mass spectrometry and ^{1}H NMR analyses. The two 20-epimeric dihydroprogesterones was converted to progesterone *via* a 20-oxidase reaction followed 17α-hydroxylation and 20-reduction. Introduction of a 17a-hydroxy group strongly enhanced 20α-reduction, whereas an additional 21-hydroxy group decreased 20-reduction and lack steroid 17α-hydroxylation. An additional 11-epimeric hydroxy groups decreased the turnover for the 17α-hydroxylation.

Shkumatov V. M., Ovsianko S. L., Lesnikovich J. A., Cherniavsky E. A., Adzeriho I. E., Mrochek A. P. **Akusto-enzymatic thrombolysis: influencing of ultrasonic processing on molecular properties of streptokinase and autoactivation of serine proteinases precursors.**

The continuous ultrasonic (US) processing within 10 minutes is not accompanied by change of structural and functional properties of streptokinase. The increase of continuous US-treatment (10-60 minutes) is accompanied by disturbance of structural organization of streptokinase and irreversible partial aggregation of protein. Ultrasound modified streptokinase promotes an autoactivation of plasminogen. Simultaneously in a streptokinase molecule additional site accessible for proteolytic cleavage by a plasmin appeared. The increase of an exponential phase and decreasing of the rate of zymogens autoactivation process at US-processing is

revealed. From four proteins (chymotrypsinogen, trypsinogen, chymotrypsin and trypsin), participating in a proteolytic autoactivation, most sensitive to the US treatment is trypsin.

Kaputsky F. N., Mardykin V. P., Kostjuk S. V., Gaponik L. V. **Living carbocationic polymerization of styrene and its derivations.**

Living polymerization has been at the forefront of polymer science and engineering in recent yaers. The term «living» is used to distinquish polymerizations in which chain breaking processes such as termination and transfer reactions are absent. Living polymerization provides for the control over the molecular weight and molecular weight distribbution of the polymer sample. This paper will give a general overviev about living carbocationic polymerization of styrene and its derivations, followed by a review of recent developments with emphasis on resonance-stabilized monomers.

Prokopovich V. P., Klimovzova I. A., Prokopchuk N. R. **Stabilization of polymers by different classes of sterically hindered amines.**

The synthesis of a number of (sterically) hindered amines (HA) is carried out and their efficiency as photo and thermal stabilizers of polyolefins and polyamide-6 is investigated. The influence of the substituents of the piperidine ring on the activity of HA is investigated. On an example of orto- and para-substituents of piperidinylphthalates it is shown, that the degree of HA activity depends on the stability of nitroxyl radical formed from amine. The synergism of action of mixtures of HA and secondary aromatic amines during suppression of thermal decomposition of polyamide-6 is found.

Grinshpan D. D., Tret'yakova S. M., Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Makarevich S. E. **Liquid crystalline structures in water-salt solutions of cellulose sulfate-acetate.**

We have studied optical, rheological, hydrodynamical properties in aqueous and aqueous-salt solutions of cellulose sulfate-acetate in different forms - H^+, Li^+, Na^+, K^+ and Ca^{2+}. We have fixed for the first time spontaneous liquid crystalline ordering for synthesized polymeric acid and all it"s salts with the exception of potassium.

It was shown that formation of liquid crystalline state in aqueous solutions of cellulose sulfate-acetate depends on both concentration of solutions and nature of kations.

Nevar T. N., Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Grinshpan D. D. **The problem of carbon active dispersions stability and the solution of it.**

The effect of water-soluble polymers on the stability and dispersity of carbon active tablets suspensions has been studied. It was established that such polymers binders as poly(vinyl alcohol), carboxymethyl cellulose, methyl cellulose do not increase carbon active suspensions stability. At the same time carbon tablets suspensions containing new water-soluble cellulose derivative have heightened aggregative and sedimentation stability. This accounts for by the appearance of the hydrophilic properties of the carbon particles surface. This hydrophilization is the result of cellulose derivative absorption on this surface. The particles of initial carbon and traditional tablets do not possess hydrophilic properties.

Egorov V. V., Rakhman'ko E. M., Gulevich A. L., Rat'ko A. A., Lomako S. V., Kiyko T. N. **Anionselective electrodes with non-traditional selectivity: problems and perspectives.**

The present state of the problem of creation of liquid anionselective electrodes with non-traditional selectivity is reported. The main factors, responsible for deviation of selectivity of electrodes from the extraction Hofmeister series are discussed for electrodes based on high

quaternary ammonium salts, charged and neutral metal complex compounds (metalloporphyrins, metallocorrines, metallophtalocyanines and etc.), organometallic compounds, containing covalent carbon-metal bond, ionic associates of anionic complexes of metals with quaternary ammonium cations (display of ligand function) and also polycentric organic compounds, having the ability to form several hydrogen or ion-dipole bonds with determined anions.

Mechkovsky S. A., Bozhko O. V., Weise M. A., Karpukovich N. V., Kosyrevskaya A. L., Molotok E. V., Triphonova A. N. **Brendsted and Luice pK-spectroscopy of cation-exchange accumulating systems.**

Microscale frontal chromatography method is applied to investigate pK-spectrums of composition exchangers obtained by immobilization of highly dispersed sorption-active materials (magnetite, polyvalent metal phosphates, humus acids) on phytocarriers. Saline form acidity step constants of exchangers and heavy metals (cobalt, cupper, lead) sorptive capacity of exchangers are determined on all acid groups. It's determined that in gel exchangers metal ions activity coefficient decreases intensively under the condition of outer solution dilution. This property of exchangers is considered to be the main index of accumulating capability of multifunctional and monofunctional exchangers.

Mechkovsky S. A., Weise M. A., Lipay E. V., Molotok E. V. **Superequivalent sorption effects in ion exchange processes.**

The influence of co-ion properties on cation exchange balance in the sulfur cationexchanger – electrolyte solution systems is investigated. Water-acetone mixtures containing from 0.1 to 0.95 mole fraction of acetone were used as solvents. Non-monotone change of selectivity coefficients as a function of acetone concentration in outer solution is determined. Extreme value of this coefficients corresponds to 0.3 and 0.8 acetone mole fraction. Cation exchange selectivity conversion is observed within the whole range of water-acetone stuff mixture values under the variations of background electrolyte anion properties. Cation exchange absorption selectivity changes cymbate to nonexchange (superequial) sorption value of corresponding acid or salt.

Sokolik G. A., Ovsiannikova S. V., Leinova C. L., Ivanova T. G. **Physicochemical state and behavior of radionuclides of Chernobyl release in the environment.**

The results of many years investigations of main dose-forming radionuclides (^{137}Cs, ^{90}Sr, $^{241,240}Pu$ and ^{241}Am) behavior of the Chernobyl fallout in typical soils of natural ecosystems within contaminated regions of Belarus have been summarized. The change dynamics of physicochemical state of radionuclides (share of "hot" particles of fuel and condensed origin in the radioactive contamination and their geochemical stability, the ratio of firmly fixed and mobile forms of radionuclides) has been analyzed on the post-accidental period. The rate parameters of radionuclide migration in the soil profile and interphase distribution coefficients in the system «solid phase – pore soil solution» have been calculated. That allowed classification of Belarusian soils according to the radionuclide migration intensity and estimation of radionuclides biological accessibility.

Выбраныя навуковыя працы БДУ

Minsk-2001

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 5

Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Ивашкевич О. А. Химическая наука в Белорусском государственном университете 7

ХІМІЯ ЦВЁРДАГА ЦЕЛА І НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К. Гетерогенные химические реакции в твердых телах и водных растворах, приводящие к образованию нанодисперсных металлов и наноструктурированных металлических пленок 17

Башмаков И. А., Капуцкий Ф. Н. Разработка методов создания низкоразмерных структур и исследование их свойств 49

Лесникович А. И., Воробьева С. А. Межфазный синтез дисперсных металлов и их соединений 60

Желудкевич М. Л., Гусаков А. Г., Воропаев А. Г., Вечер А. А., Козырский Е. Н. Взаимодействие переходных металлов с потоками атомарного кислорода 73

Юхневич А. В. Некоторые особенности атомной структуры монокристаллов кремния 89

Кулак А. И., Свиридов Д. В. Фотоэлектрохимия полупроводниковых оксидов и молекулярных агрегатов 123

Рагойша Г. А., Бондаренко А. С. Разработка компьютеризованных электрохимических методов исследования ультрадисперсных веществ и тонких пленок 139

Артемьев М. В. Коллективные эффекты в ансамблях полупроводниковых нанокристаллов и микроструктурах типа «квантовые точки в фотонных точках» 155

Гурин В. С. Неэмпирические расчеты кластеров полупроводников 169

Браницкий Г. А. Рост нитевидно-волокнистых структур из кристаллов серебра на меди в водных растворах $AgNO_3$ 178

Степанова Л. И. Химическое и электрохимическое осаждение металлов, сплавов и металлоксидных композитов на непроводящие подложки 196

Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. Участие водородсодержащих восстановителей в химическом и электрохимическом осаждении металлов 216

Воробьева Т. Н., Римская А. А. Химическое осаждение пленок золота из растворов 230

Ивановская М. И. Ультрадисперные оксиды как носители активности полупроводниковых газовых сенсоров 242

Стрельцов Е. А. Электрохимическое и фотоэлектрохимическое осаждение адатомных слоев металлов на халькогенидных полупроводниках 255

Щукин Г. Л., Беланович А. Л. Процессы и продукты электрохимических и плазменно-электрохимических превращений на поверхности электродов из алюминия и других металлов в электролитах различного химического состава 263

Костюк Н. Н., Дик Т. А. Синтез и физико-химическое исследование хелатокомплексов редкоземельных элементов 283

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ І ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ АРГАНІЧНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Шевчук Т. А., Эпштейн О. Л., Кулинкович О. Г. Оксициклопропаны в синтезе природных соединений 301
Бобров Д. Н., Тыворский В. И. Синтез перфторалкилированных гетероциклических соединений на основе ацетилоксиранов и гетерозамещенных винилметилкетонов .. 318
Ивашкевич О. А., Лесникович А. И., Гапоник П. Н., Балабанович А. И. Особенности термического разложения 5-аминотетразолов 337
Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. Квантовохимическое и спектроскопическое исследование N-замещенных тетразолов 353
Кабо Г. Я., Блохин А. В., Павлечко Е. В. Термодинамические свойства циклогексиловых эфиров и влияние процесса образования дырок в жидкостях на термодинамические параметры их фазовых переходов и стеклования 382
Дикий В. В., Жура Л. С., Кабо Г. Я. Теоретическое исследование термодинамических свойств полиэдранов 401
Блохин А. В., Черепенников М. Б., Кабо Г. Я. Энергетические состояния молекул в пластических кристаллах некоторых клеточных углеводородов и их гидроксипроизводных 429
Шкуматов В. М., Усова Е. В., Радюк В. Г., Фролова Н. С., Райков А. В., Новикова Л. А., Назаров П. А., Друца В. Л., Лузиков В. Н. Новые подходы к синтезу стероидов 446
Шкуматов В. М., Овсянко С. Л., Лесникович Ю. А., Чернявский Е. А., Адзерихо И. Э., Мрочек А. П. Акусто-ферментативный тромболизис: влияние ультразвуковой обработки на молекулярные свойства стрептокиназы и автоактивацию предшественников сериновых протеиназ 460

ХІМІЯ ПАЛІМЕРАЎ

Капуцкий Ф. Н., Мардыкин В. П., Костюк С. В., Гапоник Л. В. Живая катионная полимеризация стирола и его производных 471
Прокопович В. П., Климовцова И. А., Прокопчук Н. Р. Стабилизация полимеров различных классов пространственно-затрудненными аминами 487
Гриншпан Д. Л., Третьякова С. М., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Макаревич С. Е. Жидкокристаллические структуры в водно-солевых растворах сульфоацетата целлюлозы 499
Невар Т. Н., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Л. Проблема устойчивости дисперсий активированного угля и ее решение 506

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЯ НАВАКОЛЬНАГА АСЯРОДДЗЯ

Егоров В. В., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Ратько А. А., Ломако С. В., Кийко Т. Н. Анионселективные электроды с нетрадиционной селективностью: проблемы и перспективы 515
Мечковский С. А., Божко О. В., Вейзе М. А., Карпукович Н. В., Козыревская А. Л., Молоток Е. В., Трифонова А. Н. Бренстедовская и льюисовская pK-спектроскопия катионообменных накопительных систем 536
Мечковский С. А., Вейзе М. А., Липай Е. В., Молоток Е. В. Эффекты сверхэквивалентной сорбции в процессах катионного обмена 548
Соколик Г. А., Овсянникова С. В., Лейнова С. Л., Иванова Т. Г. Физико-химическое состояние и поведение радионуклидов чернобыльского выброса в окружающей среде 555
ABSTRACTS 565

Навуковае выданне

**ВЫБРАНЫЯ
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА
УНІВЕРСІТЭТА**

У СЯМІ ТАМАХ

V

ТОМ

ХІМІЯ

На рускай мове

Рэдактары *Г. У. Лазоўская, Н. Ф. Акуліч*
Тэхнічны рэдактар *Т. К. Рамановіч*
Карэктар *Г. М. Добыш*
Камп'ютэрная вёрстка: *В. П. Дуль, С. А. Вырко, М. І. Гарбачук*

Адказны за выпуск *А. Г. Захараў*

Падпісана да друку 09.10.2001. Фармат 70×100/16. Папера афсетная. Гарнітура Garamond.
Друк афсетны. Ум. друк. арк. 46,44 + 0,32 укл. Ул.-выд. арк. 48,43+ 0,32 укл. Тыраж 1000 экз. Зак. 2459.

Падатковая льгота – Агульнадзяржаўны класіфікатар
Рэспублікі Беларусь АКРБ 007-98, ч. 1; 22.11.20.400.

Беларускі дзяржаўны універсітэт.
Ліцэнзія ЛВ № 315 ад 14.07.98.
220050, Мінск, праспект Францыска Скарыны, 4.

Рэспубліканскае унітарнае прадпрыемства
«Выдавецкі цэнтр БДУ».
Ліцэнзія ЛІ № 461 ад 14.08.2001.
220030, Мінск, вул. Чырвонаармейская, 6.

Надрукавана ў Рэспубліканскім унітарным прадпрыемстве
«Друкарня "Перамога"».
Ліцэнзія ЛП № 5 ад 13.11.2000.
222310, Маладзечна, вул. Таўлая, 11.

Избранные научные труды Белорусского государственного
И32 университета: В 7 т. Т. 5. Химия / Отв. ред. В. В. Свиридов. – Мн.: БГУ, 2001. – 574 с.: ил.
ISBN 985-445-534-3 (Т. 5).

В сборнике обобщены результаты фундаментальных и прикладных исследований по различным областям химии, выполненных на химическом факультете и в НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета за последние годы.

УДК 378:001.89(476)(06)+54(06)
ББК 72.4(4Беи)я43+24я43

ISBN 985-445-534-3

