

- и др. // Журн. физ. химии. -1984. -**58**, № 8. -С. 1930—1933.
8. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М., Чуфаров Г.И. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1970. -№ 5. -С. 22—24.
 9. Сапожников Э.Я., Довидович А.Г., Зиновик М.А. и др. // Журн. неорганической химии. -1981. -**26**, № 7. -С. 1751—1754.
 10. Щепеткин А.А., Зиновик М.А., Чуфаров Г.И. // Докл. АН. СССР. -1970. -**195**, № 5. -С. 1155—1157.
 11. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М., Чуфаров Г.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. -1970. -**6**, № 1. -С. 162, 163.
 12. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Журн. физ. химии. -1969. -**43**, № 6. -С. 1636, 1637.
 13. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. -Л.: Химия, 1967.
 14. Зиновик М.А. // Порошковая металлургия. -1976. -№ 3. -С. 69—72.

Кировоградский национальный технический университет

Поступила 28.01.2005

УДК 547.821

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, Д.Н. Вовк

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПИРИДИНА И ЕГО МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ С ИОДОМ

В интервале температур 20—96 °С в разных агрегатных состояниях изучены удельная электропроводность и диэлектрическая проницаемость эквимольных безводных и гидратированных комплексов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с иодом. Показано, что твердые комплексы обладают смешанной ионной и электронной электропроводностью. Установлены два механизма термической генерации электроннодырочных пар. Данные по электропроводности отражали фазовые переходы при нагревании веществ и десорбцию из них газов при наложении на образцы переменного электрического поля.

Электрические свойства соединений связаны со многими особенностями их поведения в биологических системах [1]. В предыдущей работе [2] нами исследованы в кристаллическом состоянии удельная электропроводность (κ) и диэлектрическая проницаемость (ϵ) активных росторегуляторов — комплексов N-окисленных пиридина и метилпиридинов с иодом. Для более полной характеристики свойств комплексов и последующего раскрытия механизма их действия на растения желательным было получить аналогичную информацию для комплексов иода с теми же неокисленными соединениями, что и было осуществлено в настоящей работе.

Методики измерений и способы получения различных кристаллических модификаций комплексов (I—III) (таблица) были те же, что и ранее [3]. Образцы для измерений брались в виде таблеток диаметром 10—20 мм, толщиной 1—4 мм, запрессованных под давлением 4000 атм. Энергии термической генерации ионов проводимости ($W_{\text{и}}$) и электроннодырочных пар ($W_{\text{э}}$) в твердых веществах рассчитывались по стандартным уравнениям [4, 5], преобразованным нами к виду:

$$W_{\text{и}}, \text{эВ} = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha; \quad (1)$$

$$W_{\text{э}}, \text{эВ} = 3.97 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha, \quad (1a)$$

где α — угол наклона зависимости $\lg \kappa - 1/T$ к оси обратных температур.

Уравнение типа (1) использовалось также для жидкой фазы [6]. Нами в соответствующих расчетах величины κ "исправлялись" с учетом температурного изменения вязкости. Ее температурный коэффициент подобно большинству неассоциированных жидкостей [7] принимался равным 1%/град.

По интенсивностям полос поглощения иода в электронных спектрах в области длин волн 360—520 нм мы установили, что доля свободного иода в свежеприготовленных твердых пленках безводных веществ обычно была близка к 17%. В большинстве веществ в разной пропорции присутствовали внешние и более прочные внутренние (см. [3]) изомеры. В случае гидратированных комплексов реализовались только внутренние изомеры. В соответствии со значительной термической диссоциацией комплексов их температуры плавления часто были сильно растянуты, вещества выглядели "набрякшими", с помощью микроскопа между кристаллами можно было видеть жидкость, количество которой в свежеприготовленных образцах со временем медленно умень-

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, Д.Н. Вовк, 2006

Свойства изученных твердых комплексов при температуре 20 °С

Комплекс, кристаллическая модификация	ϵ	$\lg(\kappa, \text{См/м})$	$f_0, \text{мГц}$	$W_3, \text{эВ}$	$W_u, \text{эВ}$	Знак заряда ¹
I, пластинки	198, 220, 294, 330	-2.2, -2.3, -2.6	0.8	1.6, 1.7, 2.0	0.3, 0.4, 0.4, 0.4	+
I, иглы, призмы	20, 22, 22, 45, 48, 57, 61, 67, 78, 98	-3.4, -3.4, -3.5, -3.6, -3.9, -4.3, -4.4, -4.6, -4.6	0.6	1.7, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4	0.4, 0.4, 0.4, 0.4, 0.4	-, +
I·2H ₂ O, призмы	123, 155, 170, 226	-3.6, -3.7, -3.8, -4.1	0.6	1.9, 2.0, 3.4, 3.7	0.4	+
II, призмы		-3.0		1.6	0.4	
III, пластины	26, 35	-4.4, -4.6	0.6	1.7, 1.8, 3.2	0.4	+
III, граненные кристаллы	26	-4.5		2.0		-
III, "капли"	22, 23	-4.8, -4.9	0.6	2.0, 2.1, 2.2	0.4, 0.4	+
III, трехотростковые лепестки	55	-4.9, -5.0	0.15	1.3, 3.2		-
III, кристаллы неопределенной формы	184, 188	-3.8			0.4	+
III·2H ₂ O, пластинки	25, 40	-3.8, -4.0	0.5	1.4	0.4, 0.4	-

П р и м е ч а н и я. I — Ру·I₂, II — 2-Рис·I₂, III — 2,6-Лут·I₂; каждому значению свойства в строке соответствуют данные отдельного опыта; f_0 — средняя частота релаксации полярных частиц. ¹ Более подвижной частицы в электронной составляющей электропроводности.

шалось. При прессовании она выделялась на поверхности таблеток. Медленность установления фазовых равновесий позволяла исследовать ее спектрально, а также констатировать, что малые сдвиги фазовых равновесий в процессах оперативных определений W_u и W_3 существенно не искажали результаты измерений. Использование при прессовании пористых прокладок позволяло получать образцы с очень малым содержанием жидкой фазы. В сравнении с образцами, получаемыми без этих прокладок, они имели значительно меньшие κ и ϵ . В таблице для характеристики веществ приведены значения констант в установленном состоянии. Часто наблюдавшееся их существенное расхождение для сложных термодинамических систем типично и обычно является следствием множественности реализующихся в них равновесных состояний [8]. К разным значениям констант часто приводили также последовательные опыты с одним образцом, несмотря на то, что никаких признаков деструкции соединения не наблюдалось. Неудовлетворительная воспроизводимость некоторых свойств явилась одной из основных причин того, что данные по электрическим свойствам столь популярных и важных объектов, какими являются избранные комплексы, не были опубликованы ранее.

Для комплексов I и I·2H₂O были также определены значения κ в расплаве при температуре

96 °С — 2.2 и 5.4 См/м, для комплекса II изучена температурная зависимость κ в расплаве при нагревании и охлаждении:

$T, \text{°C}: 48 \ 50 \ 54 \ 58 \ 60 \ 64 \ 70 \ 76 \ 80$
 $\kappa, \text{См/м}: 0.14 \ 0.15 \ 0.155 \ 0.20 \ 0.24 \ 0.25 \ 0.41 \ 0.46 \ 0.47$

$T, \text{°C}: 78 \ 74 \ 70 \ 64 \ 60 \ 55 \ 50 \ 46 \ 44 \ 40$
 $\kappa, \text{См/м}: 0.43 \ 0.375 \ 0.32 \ 0.28 \ 0.23 \ 0.19 \ 0.15 \ 0.13 \ 0.11 \ 0.10$

Данные укладываются на одну прямую. Резкое изменение величин κ при плавлении, в том числе электроннодырочных (электронных) полупроводников, — явление обычное [1]. Для сравнения отметим, что κ^{20} приведенных в [1, 9] твердых органических комплексов иода изменяются в пределах 10^{-11} —71 См/м, κ^{20} поликристаллического иода, в соответствии с данными работы [10], должна быть порядка 10^{-5} См/м, экстраполированная по данным [11] на 96 °С электропроводность жидкого иода равняется $1.0 \cdot 10^{-3}$ См/м.

Как и в случае изученных ранее веществ (см., например, [12]), наложенное на образцы переменное электрическое поле приводило к десорбции из них активных газов, и, соответственно, к существенным изменениям их κ и ϵ . Полученные временные зависимости этих свойств имеют свою специфику. На рис. 1 приведены некоторые из этих зависимостей. Кривые *a, б* отражают удаление газов, повышающих в веществах концен-

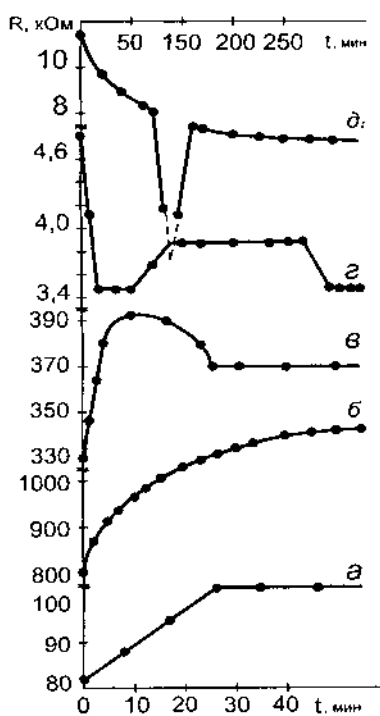


Рис. 1. Зависимости омического сопротивления образцов комплексов от времени после наложения на них переменного электрического поля (частота f 1 кГц, пиковые напряженности E 6–9 В/см, температура 20 °С): *a* — комплекс III, пластинки после предшествовавшего фазового перехода; *б* — комплекс III, каплевидная модификация; *в* — комплекс III, пластинки после высаживания вещества из раствора в хлороформе в гексан; *г* — комплекс I через 5 дней после синтеза, пластинки; *д* — то же через 3 ч после синтеза. Время регистрации процессов *a*, *д* — 250 мин, процессов *б*–*г* — 55 мин.

трации заряженных частиц. Кривые *г*, *д* отражают десорбцию газов, являвшихся в веществе ловушками зарядов и одновременно сопутствовавшие десорбции перестройки кристаллических решеток. В случае *д*, возможно, имело место кратковременное образование металлической либо сверхпроводящей структуры. Подобные резкие уменьшения электрического сопротивления твердых органических веществ при температурах 20–40 °С мы ранее наблюдали при изучении производных хромана [11] и дигидрата щавелевой кислоты [15]. Возможность высокотемпературной сверхпроводимости органических веществ ранее обсуждалась неоднократно [9, 16]. Необычным образом часто устанавливались также зарядовые равновесия в состаренных образцах после изменения их температуры. На рис. 2 приведен один из примеров. После быстрого охлаждения образ-

ца от 70 до 40 °С его омическое сопротивление вначале не увеличивалось, как этого следовало ожидать, а уменьшалось. Время установления равновесия превышало 350 мин. С точки зрения химизма процессов кривая представляет собой графическое отображение двух последовательных реакций второго порядка. В свежеприготовленных образцах после такого же изменения температуры равновесия обычно устанавливались за ~20 мин, следуя уравнениям реакций первого порядка.

Данные по электропроводности отражали множество наблюдавшихся у веществ фазовых переходов, которым обычно сопутствовали резкие изменения κ в узком интервале температур. На рис. 3 приведены данные для двух переходов, в результате которых трехростковые лепестки комплекса (III) превратились в пластинки прямоугольной формы, а игловидные кристаллы комплекса I превратились в структурированные пластины. Обратного перехода при охлаждении второго образца не наблюдалось. Во многих случаях фазовые переходы довольно быстро протекали при 20 °С. Например, в одном из случаев пластины комплекса I при этой температуре через 20 ч превратились в мелкие зерна.

Для выяснения механизма электропроводности соединений мы, как и ранее [1], исследовали их вольт-амперные характеристики, температурные зависимости электрической емкости (C), эффект Зеебека. Были получены похожие результаты. Начальные участки вольт-амперных характеристик свежеприготовленных образцов часто были выпуклыми от оси напряженностей (E), то есть отражали тенденцию к насыщению ионного тока (I). По мере "старения" образцов электрический ток на этих участках уменьшался. они спрям-

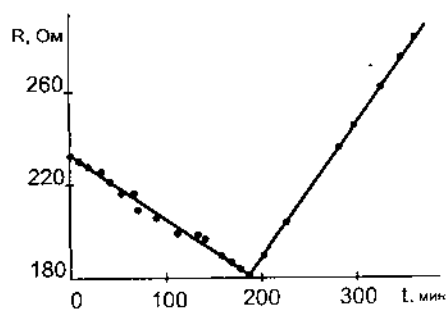


Рис. 2. Зависимость омического сопротивления образца комплекса I от времени после удаления сорбированных газов и быстрого снижения температуры от 70 до 40 °С (f 1 кГц, модификация призм, через 24 дня после синтеза).

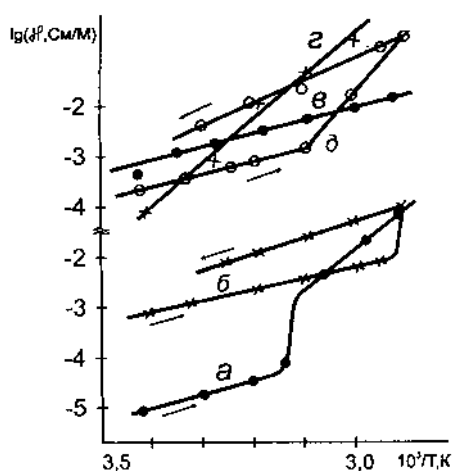


Рис. 3. Зависимости логарифма удельной электропроводности от обратной температуры: *a* — образца комплекса III (см. текст); *б* — образца комплекса I (см. текст); *в* — образца комплекса I·2H₂O через сутки после прессования, *г* — то же через 7 сут после прессования; *д* — образца комплекса I (модификация структурированных пластин) через 2 сут после прессования.

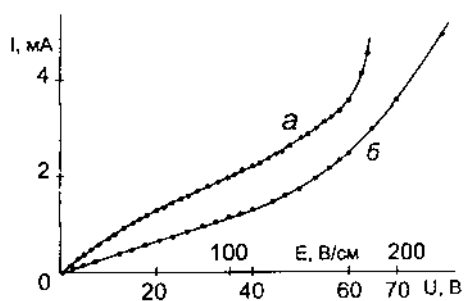


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образца комплекса I·2H₂O: *a* — через сутки после прессования; *б* — через 7 сут после прессования.

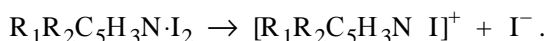
лялись и приобретали очертания, свойственные [1] электронным полупроводникам. На рис. 4 приведены два примера. Прогрессирующее нарастание тока в области высоких значений E связано с инжекцией в вещество зарядов с электродов и с участием инжектированных зарядов в электропроводности, предельные значения напряженностей близки к напряженностям электрического пробоя. Более подробный анализ вольт-амперных характеристик указывал на то, что ионный ток в состаренных образцах не был пренебрежимо малым, а в свежеприготовленных образцах был ощутимым электронным ток. Первое следовало [5] из того, что экстраполяция на начало координат линейных участков диаграмм обычно приводила не к нулевому значению напряжения (U), а к его значе-

нию, близкому к 1 В, ориентировочно равному потенциалу выделения одного из ионов. На смешанную электропроводность состаренных образцов указывал и анализ кривых $S(T)$. Начиная с каких-то температур, они подобно [1] отражали проявление связанного с динамикой ионов диффузионного импеданса Варбурга. На присутствие в свежеприготовленных образцах небольшого электронного тока указывало возникновение в системе существенной термо-ЭДС при нагревании одного из электродов. В случае чисто ионной электропроводности данный эффект (эффект Зеебека) обычно не заметен либо едва заметен. По полярности термо-ЭДС был определен знак заряда более подвижных частиц в электронной составляющей κ (таблица). Подобно большинству электронодонорноакцепторных комплексов [1] ими обычно были дырки. С течением времени эффект Зеебека часто усиливался или ослаблялся, в некоторых случаях переставал проявляться вообще, т.е. подвижности носителей зарядов уравнивались. Для модификации призм соединения I знак заряда был положительным, для той же модификации, содержащей более мелкие кристаллы, приближающиеся к иглам, — отрицательным.

Наряду с вольт-амперными характеристиками изменение механизма электропроводности соединений отражали температурные зависимости $\lg \kappa$. На рис. 3 это проиллюстрировано несовпадением зависимостей *в*, *г*. Приведенная там же зависимость *д* отражает случай преобладания ионной электропроводности при низких температурах и электронной электропроводности при высоких температурах. Прямая *в* параллельна начальному участку ломаной прямой *д*. Примерно такой же коэффициент наклона имеет в полулогарифмических координатах построенная по приведенным выше данным зависимость для жидкого комплекса II. Это дает основания считать, что за ионную электропроводность прессованных образцов в основном ответственно присутствие в них жидкой фазы. Наблюдавшийся в случае зависимости *д* температурный гистерезис $\lg \kappa$ был характерен для многих других опытов. Несовпадение углов наклона высокотемпературных участков зависимостей для нагреваемого и охлаждаемого образца свидетельствует [1] о том, что причиной гистерезиса в данном случае была комбинация носителей зарядов через промежуточный центр. Рассчитанная по разности $\tan \alpha$ глубина ловушек зарядов составила 2 эВ.

Полученные значения W_u соответствуют статистическим данным в работе [13], согласно ко-

торым середине переходного участка от молекулярных комплексов иода к ионным комплексам в неполярных средах соответствует энергия межмолекулярной связи 11 ккал/моль (0.5 эВ). Таким образом, вероятным механизмом ионообразования у рассматриваемых комплексов является их электролитическая диссоциация по схеме ($R_1=H, CH_3$):



Такой схемы их диссоциации придерживались многие авторы [14, 15], хотя высказывались и другие мнения о характере ионизации комплексов [16]. На обусловленную указанными ионами электропроводность может накладываться ионная электропроводность свободного иода при величине W_u , тоже близкой к 0.5 эВ. На возможность ее реализации указывает наличие "излома" на одной из температурных зависимостей $\lg \kappa$ кристаллического иода [10] и обнаруженное [11] ионообразование в жидком иоде.

Анализ величин W_3 показал, что они мало зависят от соотношения внешних и внутренних изомеров комплексов. Для выяснения механизма генерации электроннодырочных пар мы сопоставляли величины W_3 с электронными спектрами твердых пленок комплексов и спектром комплекса I в гептане [15]. Длинноволновые краевые поглощения во всех случаях были ощутимыми при значениях длин волн, превышающих 600 нм, соответственно при энергиях кванта света, меньших 2.1 эВ. Эти поглощения обусловлены электронными переходами в молекулах свободного иода.

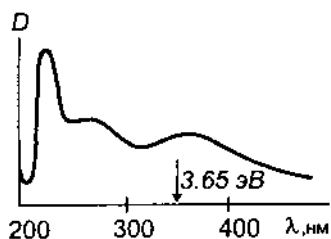


Рис. 5. Абсорбционный электронный спектр твердой пленки (толщина ~0.1 мм) комплекса $Py \cdot I_2 \cdot 2H_2O$.

Сопоставление этих данных с полученными значениями W_3 позволяет предположить, что одним из механизмов генерации в веществах электроннодырочных пар был отрыв электронов от свободных молекул I_2 . Наряду со значениями W_3 , близкими к 2 эВ, в некоторых опытах были получены их значения, близкие к 3.4 эВ. На рис. 5 среднее из соответствующих значений энергий соединения $I \cdot 2H_2O$ сопоставлено с его электронным

спектром. Из сопоставления следует, что с генерацией зарядов в данном случае связан длинноволновый край полосы 265 нм, по всей вероятности, полосы переноса заряда.

Полученные значения f_0 типичны для твердых соединений с близкой молекулярной массой. Из значений этих частот следует, что измерявшиеся на частоте f 1 кГц величины ϵ практически не отличаются от статистических диэлектрических проницаемостей. Если бы в твердом веществе I реализовалось хаотическое распределение ориентаций молекул внешних комплексов, то оно имело бы диэлектрическую проницаемость, достаточно близкую к 46, — к величине ϵ модельного жидкого вещества, определенной в растворах [13]. То, что в наших опытах часто наблюдались значительно меньшие величины ϵ (таблица), указывало на тенденцию к антипараллельной ориентации соседних молекул комплексов в твердой фазе. Для образцов, ϵ которых значительно превышала 46, можно предполагать повышенную концентрацию неассоциированных внутренних комплексов.

РЕЗЮМЕ. В інтервалі температур 20—96 °С в різних агрегатних станах вивчено питому електропровідність та діелектричну проникність еквімолярних безводних і гідратованих комплексів піридину, 2-піколіну та 2,6-лутидину з йодом. Вказано, що при наявності твердої фази комплекси мають змішану йонну та електронну електропровідність. Встановлено два механізми термічної генерації електроннодірчатих пар. Дані про електропровідність відображали фазові переходи при нагріванні сполук і десорбцію із них газів при накладанні на зразки змінного електричного поля.

SUMMARY. In the temperature range 20–96 °C in different aggregative states are studied electrical conductivity (or electroconductivity) and dielectric constant of equimolecular non-aqueous and hydrated complexes of pyridine, 2-picoline and 2,6-lutidine with iodine. It is shown, that if one has of hard phase the complexes have mixed ionic and electronic conductivity. It was established two mechanism of thermal generation of electronic holes pair. Date of electroconductivity reflected (image) of phases transitions by warming of substances and desorption of them gases by impose in a patterns of variable electric field.

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Журн. общ. химии. -2005. -75, № 2. -С. 205—210.
3. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 6. -ВС. 75—80.

4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. -М.:Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
5. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. -М.:Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
6. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. -Л.: Энергия, 1972.
7. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворов. -Л.: Химия, 1988.
8. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Мир, 1979.
9. Парини В.П. // Усп. химии. -1962. -31, № 7. -С. 822—837.
10. Ham J.S. // J. Polymer Sci. Pt C. -1967. -№ 17. -P. 225—232.
11. Bearcroft D., Nachtrieb N. // J. Phys. Chem. -1967. -71, № 2. -P. 316—323.
12. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -71, вып. 11. -С. 1788—1794.
13. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 11. -С. 1152—1155.
14. Audrieth L., Birr E. // J. Amer. Chem. Soc. -1933. -55, № 2. -P. 668—673.
15. Reid C., Mulliken R.S. // Ibid. -1954. -76, № 15. -P. 3869—3874.
16. Ludwig J., Kommandeur J. // J. Phys. Chem. -1967. -71, № 2. -P. 316—320.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 25.11.2004

УДК 541.11

В.Н. Дибривный, Н.А. Бутылина, В.В. Кочубей, Ю.Я. Ван-Чин-Сян

ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И АДДИТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОРАНОВ-12

Определены энтальпии парообразования и плавления трех пар пероксиэфиров орто-, мета-карборанов-12. Показана аддитивность энтальпий испарения и сублимации исследованных производных карборанов-12. Расчитаны энтальпии испарения и сублимации фрагментов пероксиэфиров, бензольного и карборановых ядер.

Карбораны — класс борорганических клетчатых структур, стабилизированных благодаря делокализации валентных электронов. В широком спектре использования карборановых ядер одним из важнейших направлений является их применение в качестве инициаторов радикальной полимеризации, так как они позволяют увеличить устойчивость полимеров к термической и термоокислительной деструкции [1], а пероксидсодержащие производные карборанов повышают устойчивость полимеров не только к воздействию повышенных температур, но и к УФ- и γ -облучению [2—4]. Энтальпии парообразования и плавления пероксидсодержащих производных карборанов служат базовыми энергетическими характеристиками процессов перегонки и перекристаллизации самих соединений, а в совокупности с другими термодинамическими свойствами позволят установить их реакционную способность.

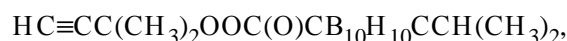
Ранее [5] отмечено, что специфика строения карборанов и их производных обуславливает высокие энтальпии изомеризации и значительные отличия в величинах инкрементов одинаковых групп в энтальпию образования орто-, мета- и

параизомеров, а также значительные отличия величин инкрементов одинаковых групп в карборанах от аналогичных величин, например, в углеводородах. В то же время величины энтальпий испарения и сублимации не анализировались. В этой связи мы определили энтальпии парообразования и плавления трех нижеследующих пар пероксиэфиров орто-, метакарборанов-12:

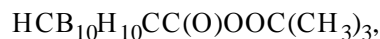
I—II (кр.) 3-метил-3-(*o*-*m*-карбораноилперокси)-1-бутина



III (кр.)—IV (ж.) 3-метил-3-(2,7-изопропил *o*-*m*-карбораноилперокси)-1-бутина



V—VI (кр.) трет-бутилового пероксиэфира *o*-*m*-карборан-1-карбоновой кислоты



VII (ж.) 3-метил, бутин-1-пербензоата



для сопоставления вкладов пероксидсодержащих фрагментов в энтальпии парообразования кар-

© В.Н. Дибривный, Н.А. Бутылина, В.В. Кочубей, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, 2006