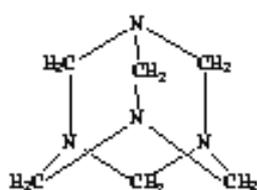


С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРОТРОПИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ПРОТОНОДОНОРАМИ

Уротропин (гексаметилентетрамин) в разных кристаллических модификациях имеет небольшую электронную электропроводность. Энергия термической генерации пар заряженных частиц в невозмущенном веществе обычно близка к 1.2 эВ. Быстрые изменения температуры вещества часто надолго выводят его из состояния структурного равновесия, могут привести к лавинообразным выбросам зарядов. Твердые комплексы уротропина с протонодонорами могут иметь как электронную, так и ионную электропроводности. В 0.1 М водных растворах комплексы с водой, фенолом и уксусной кислотой в основном находятся в молекулярной форме; комплексы с бензойной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотами в значительной мере диссоциированы на ионы. В хлористом метиле электролитическая диссоциация комплексов при указанной концентрации практически отсутствует.

Уротропин (I) и его производные являются рас-



пространенными химическими реагентами и широко используемыми биологически активными веществами. Важность изучения их электрических свойств обусловлена тем, что диссоциация соединений на заряженные частицы определяет многие особенности их электрохимического поведения, реакционной способности и тесно связана с прохождением в живых организмах сигнальной информации [1].

В настоящей работе исследованы удельная электропроводность (κ), диэлектрическая проницаемость (ϵ) соединения I и его эквимольных комплексов с рядом протонодоноров. Методики экспериментов были те же, что и ранее [2], κ твердых образцов измеряли на постоянном токе, κ растворов — на частоте (f) 1 кГц, диэлектрическую проницаемость — в основном на частоте 1 кГц. Уротропин марки х.ч. перед измерениями дважды перекристаллизовывали в воде или этаноле. Из воды обычно получали полиморфные смеси, содержащие значительное количество кристаллов, имеющих форму шестигранных призм, из этанола в согласии со справочными данными [3] выделяли кристаллы с ромбовидными гранями. Комплексы преимущественно получали сплавлением соединения I с кислотами, очищенными по методикам [4]. Твердые образцы готовили в виде таблеток толщиной 3—5 мм, диаметром 20 мм, запрессованных под давлением 4000 атм.

Образцы уротропина, пришедшие в равновесие с окружающей средой, часто имели нехарактерную для неполярных соединений высокую диэлектрическую проницаемость, достигающую 30. Это явление мы в основном связываем с сорбци-

ей твердым веществом паров воды и образованием (см. [5]) на поверхности кристаллов упорядоченных водородносвязанных структур. При 70 °С сорбированные газы из вещества практически полностью удалялись за 0.5 ч, его κ и ϵ при этом резко уменьшались. Выдерживание таблеток в переменном электрическом поле ($f = 1$ кГц, пиковая напряженность ~ 7 В/см) тоже приводило к частичной десорбции из соединения I газов, сопровождавшейся неравномерным разрушением указанных структур. Подобно [2] это приводило к чередованиям на зависимостях κ и ϵ от времени прямолинейных и экспоненциальных участков.

Электропроводность неотожженного уротропина при фиксированной температуре устанавливалась очень медленно, наблюдалась слабая электродная поляризация, что типично для ионной электропроводности [1]. Напротив, κ отожженных образцов I по тем же признакам соответствовала электронно-дырочной (электронной) электропроводности. Ниже этот вывод подтверждается спектральными данными. После быстрого нагревания образцов от температуры ~ 19 °С до температур 26—35 °С в них развивались лавинообразные выбросы зарядов, сопровождавшиеся увеличением величины κ на 1.5—4 порядка. Нет сомнений в том, что это может оказать существенное влияние на протекание некоторых твердофазных химических реакций. Через 5—20 мин становилась ощутимой рекомбинация носителей зарядов, электропроводность начинала уменьшаться. На рис. 1 приведены два примера. Кривую 1 можно связать с последовательным прохождением трех реакций, кривую 2 — с последовательным прохождением двух реакций рекомбинации. При этом первые из них описываются уравнениями реакций нулевого порядка. Ранее [2] четко выраженную ступен-

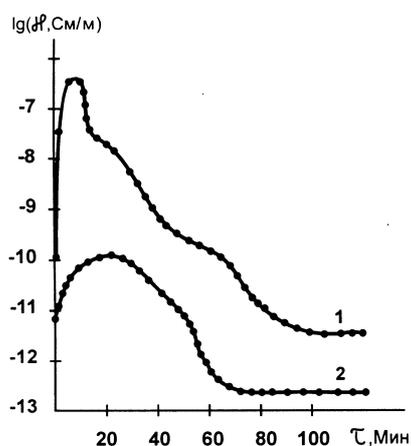


Рис. 1. Изменения электропроводности образцов уротропина после их быстрого нагревания: 1 — от 20 до 35 °С (неотожженный образец); 2 — от 18 до 28 °С (частично отожженный образец).

частоту рекомбинации в идентичных опытах мы наблюдали у комплексов пиридина с иодистым цинком.

Дальнейшее изучение температурной зависимости электропроводности твердого уротропина показало, что зарядовые равновесия в веществе обычно успевают установиться при изменении его температуры со стандартной скоростью (1 °С/2 мин). Быстрое охлаждение вещества от температур, превышающих 50 °С до ~20 °С, на много суток выводят его из состояния структурного равновесия. Такие случаи не единичны. Например, электропроводность нафталина в подобных опытах устанавливалась лишь через сутки [6], электропроводность одного из комплексов пиридина не установилась за два месяца [7]. Многие диаграммы электропроводности, полученные в трех десятках опытов с восемью образцами соединения I, мы в настоящее время интерпретировать затрудняемся. Эти данные мы рассчитываем опубликовать позже.

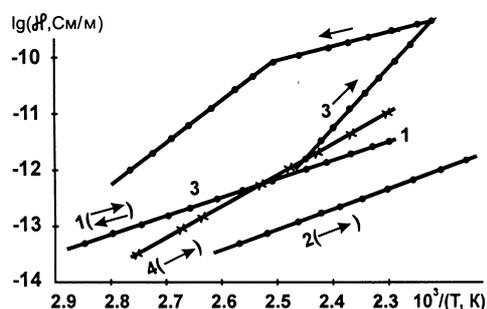


Рис. 2. Температурные зависимости логарифма удельной электропроводности уротропина. Обозначения — в тексте.

В шести впервые проведенных опытов с образцами вещества, кристаллизованного из обоих растворителей, мы получили результаты, описываемые приведенной на рис. 2 прямой 1. Рассчитанная по преобразованному нами [8] стандартному уравнению

$$W_3, \text{эВ} = 3.97 \cdot 10^{-4} \text{tg}\alpha$$

(α — угол наклона зависимости к оси абсцисс) энергия (W_3) термической генерации электронно-дырочных пар получена близкой к 1.2 эВ, экстраполированная на 50 °С удельная электропроводность равнялась $\sim 10^{-14}$ См/м ($\sim 10^{-16}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$). В двух опытах получены несколько большие величины W_3 — 1.35 эВ и значения κ^{50} на порядок меньше (прямая 2). Данные различия характера ионизации уротропина и величин κ , по-видимому, определяют реализующиеся на начальных этапах нагревания бифуркации [9]. Длительная выдержка вещества при повышенных температурах приводила к появлению в межэлектродном пространстве некоторого количества сублимированной “игольчатой” фазы, а на диаграммах логарифма электропроводности — “излома” (зависимость 3). Уротропин в этой фазе характеризовался величиной $W_3=4.4$ эВ и величиной κ^{50} порядка 10^{-19} См/м. При последующем охлаждении вещества рекомбинация носителей зарядов в представленном опыте первоначально осуществлялась через промежуточные центры — [1] сравни с прямой 1, где этого не наблюдалось. Рассчитанные по разности $\text{tg}\alpha$ глубины двух задействованных ловушек зарядов равнялись 1.3 и 2.9 эВ.

Опыты с веществом, выведенным из состояния равновесия, как и следовало ожидать, характеризовались посредственной воспроизводимостью результатов. Наряду с зависимостями 1—3 реализовались зависимости или их отрезки, отвечающие величинам $W_3=2.3$ эВ (прямая 4), 5.1 эВ. Наблюдались зависимости, в которых при охлаждении прямые шли под большим углом наклона к оси абсцисс, чем при нагревании. Спектроскопическое исследование твердых пленок соединения I показало, что все полученные значения W_3 не случайны. Каждому из них в соответствии с основами теории [1] отвечает длинноволновый край одной из полос поглощения (рис. 3). Наибольшие значения W_3 сопряжены с полосами поглощения $n-\sigma^*$ -электронных переходов в молекуле соединения I [10]. Значение W_3 2.3 эВ, по всей вероятности, связано с ионизацией молекул I, деформированных дефектами кристаллической решетки. Их влияние на генерацию электропроводности

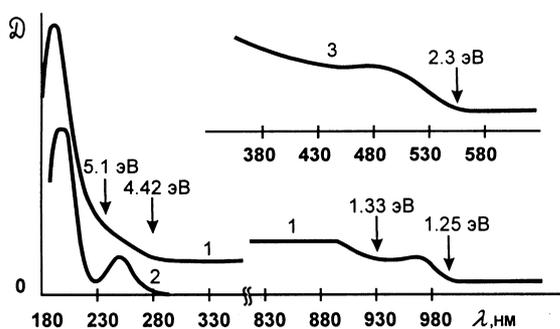


Рис. 3. Фрагменты оптических спектров уротропина: 1 — твердая пленка из 1,4-диоксана; 2 — водный раствор; 3 — твердая пленка из хлороформа. Масштаб по оси ординат условный.

ти одним из первых изучил автор книги [11]. Значения W_3 , 1.35 и 1.2 эВ, как следует из данных, полученных в отделе цвета и строения ИОХ НАНУ, сопряжены с вторыми обертонами колебаний $\nu(\text{CH})$.

В живых организмах лишь малая часть молекул I может находиться в свободном состоянии. Основная их часть должна находиться в различных комплексносвязанных состояниях. Поэтому в дополнение к рассмотренным данным мы исследовали ряд особенностей поведения эквимольных комплексов уротропина с водой, фенолом, уксусной, бензойной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотами.

Кристаллы твердого комплекса $\text{I} \cdot \text{CCl}_3\text{COOH}$ имели форму шестиугольных пластинок. Согласно полученным спектральным данным он мало термически диссоциирован, большинство его молекул находится в ионной форме. При переходе от соединения I к этому комплексу наблюдается резкое

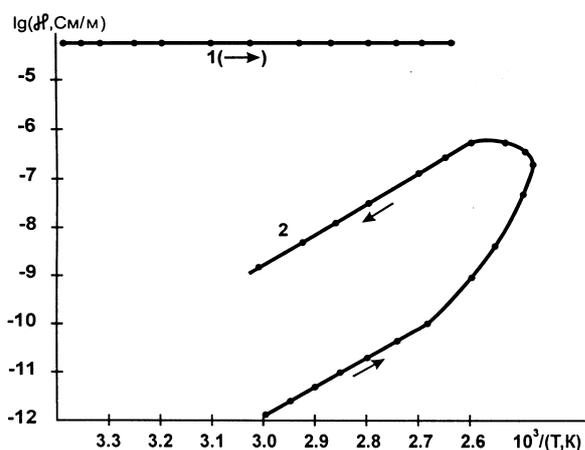


Рис. 4. Температурные зависимости логарифма удельной электропроводности комплексов уротропина с трихлоруксусной (1) и бензойной (2) кислотами.

повышение электропроводности (сравни данные рис. 2 и 4), на постоянном токе ощущалась поляризация электродов, на частоте 1 кГц проявлялся связанный с диффузией ионов электрохимический импеданс Варбурга. Эти признаки указывают на изменение механизма электропроводности, у данного комплекса она уже является преимущественно ионной. Этому способствует его довольно высокая диэлектрическая проницаемость, облегчающая диссоциацию ионных пар. Измеренная на частоте 350 кГц, она равнялась при 20 °С 8.1, статическая диэлектрическая проницаемость должна быть значительно большей. Для сравнения статическая проницаемость прессованного уротропина при той же температуре равнялась 3.4. Из рис. 4 также видно, что электропроводность комплекса является практически безактивационной. В водородносвязанных системах это чаще всего наблюдается при ее туннельном механизме. При температурах, больших 110 °С, наблюдалось постепенное улетучивание кислоты.

Твердый комплекс $\text{I} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ при 20 °С был примерно на треть термически диссоциированным и характеризовался выраженными признаками предплавления, кристаллы имели форму пластинок. Его электропроводность была существенно больше электропроводности твердой кислоты, как и в предшествующем случае, мало зависела от температуры и тоже была близкой к 10^{-4} См/м. На частоте 1 кГц четко проявлялся импеданс Варбурга. Подобно предшествующему комплексу это указывает на безактивационный и преимущественно ионный механизм электропроводности образовавшейся реакционной смеси.

У выделенного из спиртового раствора твердого комплекса $\text{I} \cdot \text{PhCOOH}$ кристаллы тоже имели форму пластинок. После нагревания вещества выше 100 °С в нем появлялось некоторое количество кристаллов, имеющих форму призм. В преобладающей модификации комплекс менее термически диссоциирован, чем комплекс $\text{I} \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH}$. Одна из полученных температурных зависимостей $\lg \kappa$ приведена на рис. 4. При 50 °С электропроводность комплекса на 8 порядков меньше электропроводности предшествующих комплексов и по порядку величины соответствует к многим комплексам с электронным механизмом проводимости [1]. Линейным участкам на диаграмме отвечает $W_3 = 2.3$ эВ. Искривление зависимости при высоких температурах обусловлено прогрессирующим возрастанием ϵ вещества, влияющей на величины κ [12]. При указанной наибольшей температуре ϵ превысила 35. "Гистерезис" $\lg \kappa$ свя-

зан с намного меньшей скоростью установления равновесий в кристаллической решетке вещества при охлаждении, чем при нагревании. К гистерезису может также привести [9] наличие у соединения в охваченном температурном интервале нескольких положений равновесия.

Кристаллы комплекса $I \cdot CH_3COOH$ имели форму утолщенных шестигранных пластин. Комплекс был более стабилен, чем комплекс $I \cdot CH_2ClCOOH$, и обладал повышенной способностью сорбировать активные газы. С увеличением температуры их десорбция проходила ступенчато, на диаграммах $\lg k(1/T)$ появлялись перегибы. После отжига при температуре $100^\circ C$ $\lg k$ был близок к -9.3 . Реализовавшимся при охлаждении $\text{tg} \alpha$ в разных опытах отвечала рассчитанная по уравнению

$$W_i, \text{ эВ} = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha$$

энергия генерации ионов проводимости (W_i) 0.45 — 0.8 эВ. Это согласуется с величиной среднестатистической энергии ионизации водородных связей $N \dots HO$ в неполярных растворителях: ~ 0.50 кДж/моль (0.52 эВ) [13].

Твердый комплекс $I \cdot C_6H_5OH$ согласно полученным спектральным данным, как и предшествующий комплекс, при $20^\circ C$ достаточно стабилен. Величина $\lg k$ при этой температуре обычно была близкой к -10 , диэлектрическая проницаемость после термической десорбции газов при $70^\circ C$ — к 45 . Такая ее величина не соответствует вероятной величине ϵ вещества при хаотической либо наиболее частой антипараллельной ориентации диполей комплексов в кристаллах [14]. Можно говорить о существовании в них образований с параллельной либо близкой к ней ориентацией диполей. Этот вывод не является неожиданным. Сегнетоэлектрические образования более распространены в природе, чем это считалось ранее. Недавно была получена сегнетоэлектрическая модификация твердой воды [15]. С изменением температуры k и ϵ комплекса изменялись сложным образом, определить величину W_i не представилось возможным.

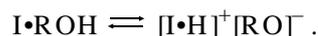
Наряду с твердым состоянием было исследовано поведение комплексов в водных растворах и в растворах хлористого метилена. Полученные значения k приведены в таблице. Из нее следует, что при избранной концентрации комплексы $I \cdot nH_2O$, гидратированные комплексы $I \cdot C_6H_5OH$ и $I \cdot CH_3COOH$ практически не диссоциируют на ионы. Гидратированные комплексы с бензойной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислотами в значительной мере диссоциированы на ионы. С исполь-

Удельная электропроводность (k) 0.1 М растворов уротропина и его комплексов в воде (В) и хлористом метиле (М) при $20^\circ C$ *

Вещество	k , См/м (В)	$10^6 k$, См/м (М)
I	0.00044	7.3
$I \cdot C_6H_5OH$	0.00061	14.8
$I \cdot CH_3COOH$	0.0078	70
$I \cdot C_6H_5COOH$	0.30	86
$I \cdot CH_2ClCOOH$	0.45	—
$I \cdot CCl_3COOH$	0.51	392**

* k воды 0.00011 , хлористого метилена — $1.1 \cdot 10^{-6}$ См/м; ** концентрация 0.02 М.

зованием табличных значений подвижностей ионов было получено, что величина k при полной электролитической диссоциации в данных случаях была бы близкой к 0.9 См/м. В хлористом метиле содержание свободных ионов во всех случаях очень мало. Для комплекса с бензойной кислотой оно составляет, к примеру, $\sim 0.004\%$. Малой электролитической диссоциации комплексов в этом растворителе способствует его низкая диэлектрическая проницаемость (9.14 при $20^\circ C$; для сравнения, ϵ воды при этой температуре равна 80.3). Снижению величин k в хлористом метиле обусловлено также тем, что его низкая ϵ способствует сдвигу таутомерных равновесий влево:



РЕЗЮМЕ. Уротропін (гексаметилентетрамін) у різних кристалічних модифікаціях має невелику електронну електропровідність. Енергія термічної генерації пар заряджених часток у незбуреній сполуці звичайно наближається до 1.2 еВ. Швидка зміна температури речовини часто надовго виводить її із стану структурної рівноваги, може привести до лавиноподібних викидів зарядів. Тверді комплекси уротропіну з протонодонорами можуть мати як електронну, так і йонну електропровідності. При концентрації 0.1 М у водних розчинах комплекси із водою, фенолом і оцтовою кислотою в основному знаходяться в молекулярній формі; комплекси з бензойною, монохлороцтовою та трихлороцтовою кислотами значною мірою дисоційовані на йони. У хлористому метилені електролітична дисоціація комплексів при вказаній концентрації практично відсутня.

SUMMARY. Urotropin (hexamethylentetramin) in different crystal modification has small electronic electroconductivity. Energy of thermal generation of the charged particles in nonexite (indignant) substance is usually close

to 1.2 eV. The rapid changing of temperature of substance often remove its from structure balance on a long time, can lead to avalanche emissions of charge. The hard (solid) complexes of urotropin with proton donors can have both electronic and ionic electro-conductivities. At concentration 0.1 M in water solutions complexes with water, phenol and an acetic acid basically are in the molecular form, complexes with benzoic, monochloroacetic and trichloroacetic acids are appreciably dissociated on ions. In chloride methylene electrolytic dissociation complexes practically is absent.

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
2. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -71, вып. 11. -С. 1788—1794.
3. Справочник химика. -Л.: Химия, 1964. -Т. 2.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем.

-Киев: Наук. думка, 1977.

6. Браун Г.П., Афтергут С. // Органические полупроводники. -М.: Мир, 1965. -С. 98—110.
7. Украинцева Э.А., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А. // Журн. неорганической химии. -1997. -42, № 2. -С. 283—286.
8. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Журн. общ. химии. -2005. -75, вып. 2. -С. 205—210.
9. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Мир, 1979.
10. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. -Л.: Химия, 1985.
11. Волькенштейн Ф.Ф. Электропроводность полупроводников. -М.:Л.: ОГИЗ, ГИТТЛ, 1947.
12. Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П., Боровиков Ю.Я. // Журн. физ. химии. -1995. -69, № 12. -С. 2207—2211.
13. Зегерс-Эйскенс Т., Эйскенс П. // Молекулярные взаимодействия / Под. ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. -М.: Мир, 1984. -С. 11—49.
14. Боровиков Ю.Я. Диэлектрометрия в органической химии. -К.: Наук. думка, 1987.
15. Iedema M.J., Dresser M.J., Doering D.L. et al. // J. Phys. Chem. (B). -1998. -102, № 46. -P. 9203—9214.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 12.03.2007