

4. **Справочник по растворимости под редакцией В.В. Кафарова**, Т.1, книга вторая. — М.-Л.: Изд. АН СССР, 1962. — 1072 с.

5. **Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Куковинец Е.В., Нифантова Л.С.** Определение термодинамических характеристик компонентов в бинарных двухфазных системах с газовой фазой чистого компонента при повышенных давлениях // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія*, 2007. — Вип. 119(9). — С. 44–54.

6. **Алтунин В.В.** Теплофизические свойства двуокиси углерода. — М.: Из-во стандартов, 1975. — 552 с.

© *Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С., 2009*

Рецензент д.х.н., профессор ДонНТУ Шаповалов В.В.

УДК 541:546:431

Удодов І.О., Приседський В.В., Мнускіна І.В. (ДонНТУ), Іваненко Д.І. (ЗСЦІЗ «Ерудит»)

СИНТЕЗ І КИСНЕВА СТЕХІОМЕТРІЯ КУПРАТІВ $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$

Проведено синтез купратів складу $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($y=0,25; 0,50; 0,75$). Дослідження кисневої стехіометрії проводили методами хімічного аналізу, гравіметрії і РФА. Встановлено загальні закономірності зміни фазового складу, кисневої стехіометрії і парціальної ентальпії Оксигену для купратів $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ у залежності від ступеня заміщення Ітрію на Лантан.

Вперше надпровідні властивості при температурах вище температури кипіння рідкого азоту (77 К) було відкрито у Барій-Ітрій купраті складу $YBa_2Cu_3O_x$ [1]. Подальші дослідження показали, що переважна більшість рідкісноземельних елементів (R) також утворюють надпровідні фази складу $RBa_2Cu_3O_x$ з температурами надпровідного переходу (T_c) в межах 80–100 К. На сьогодні відома достатньо велика кількість оксидних високотемпературних надпровідників (ВТНП), що мають значно вищі температури надпровідного переходу. Найвищу критичну температуру ($T_c \approx 130–135$ К) мають ртутьвмісні надпровідники складу $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$. Але і на сьогодні надпровідні фази складу $RBa_2Cu_3O_x$ є одними із найбільш перспективних для практичного застосування в енергетиці і електронній техніці. До переваг надпровідних купратів $RBa_2Cu_3O_x$ слід віднести, перш за все, відносну простоту синтезу, високу відтворюваність властивостей і відсутність у складі високотоксичних хімічних елементів. Одним з напрямків поліпшення властивостей ВТНП складу $RBa_2Cu_3O_x$ є варіації хімічного складу і оптимізація умов синтезу. Суттєвими факторами, що впливають на властивості $RBa_2Cu_3O_x$ є величинна йонного радіусу R^{3+} і ступінь розупорядкування в підрешітці Ва-R-Ва. Найбільш чітко зазначені фактори виявляються у системі $YBa_2Cu_3O_x - LaBa_2Cu_3O_x$.

Метою даної роботи є вивчення кисневої стехіометрії твердих розчинів складу $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($y = 0,25; 0,50; 0,75$). Кисневу стехіометрію граничних у системі $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ сполук $YBa_2Cu_3O_x$ і $LaBa_2Cu_3O_x$ було досліджено у попередніх роботах [2–4].

Синтез купратів $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($y = 0,25; 0,50; 0,75$) проводили за звичайним керамічним методом при температурі $930 \pm 5^\circ\text{C}$ на повітрі. Спікання зразків проводили при температурі $960 \pm 5^\circ\text{C}$ на повітрі. За даними РФА зразки $Y_{0,5}La_{0,5}Ba_2Cu_3O_x$ і $Y_{0,25}La_{0,75}Cu_3O_x$ вміщували домішку 2–3% $BaCuO_2$.

За основний метод дослідження кисневої стехіометрії, поряд з методом РФА нами було обрано метод гравіметричного аналізу, який дозволяє вивчати стехіометрію фаз $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ з досить високою точністю.

Похибка визначення вмісту Оксигену не перевищує 0,2% від можливого діапазону його зміни: $6 < X < 7$.

Гравіметричний метод дослідження кисневої стехіометрії полягає у визначенні рівноважного значення маси зразка у залежності від температури і парціального тиску кисню. На практиці експерименти проводились в ізобаричних ($P_{O_2} = \text{const}$) або ізотермічних ($T = \text{const}$) умовах.

В обох випадках температура (при $P_{O_2} = \text{const}$), або парціальний тиск кисню (при $T = \text{const}$) змінювались ступенями. Час, який є необхідним для встановлення постійного значення маси зразка, визначається швидкістю встановлення постійного значення T або P_{O_2} у реакторі і швидкістю дифузії кисню у зразку. Загальною закономірністю для порошкоподібних і керамічних зразків різної геометрії є зниження швидкості встановлення постійної маси при зниженні T або P_{O_2} .

Зіставлення даних, що були отримані на зразках різної геометрії і порошкоподібних зразках, показало, що відносна зміна маси при зміні T або P_{O_2} співпадають у межах похибки експерименту ($\approx 0,2\%$).

Встановлення рівноваги визначали за відтворенням маси при даній температурі і парціальному тиску кисню у циклах окиснення-відновлення. Оскільки псевдобінарна система $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x - O_2$ в області гомогенності є біваріантною, то маса зразка, яка є лінійною функцією вмісту Оксигену, повинна бути однозначною функцією T і P_{O_2} . Експерименти по визначенню залежності маси від T і P_{O_2} проводили у діапазоні температур $200 < t < 950^\circ\text{C}$ і парціального тиску кисню $10^3 < P_{O_2} < 10^5$ Па.

Одним з важливих моментів при гравіметричних дослідженнях було виключення можливих незворотних змін маси зразків. Необхідність цієї процедури пояснюється тим, що в умовах експерименту підтримується на певному рівні лише парціальний тиск кисню. Відсутність у газовій фазі Y, La, Ba і Cu з певним парціальним тиском у газовому потоці, що проходить через реактор, може привести до незворотних змін маси і, відповідно, співвідношення компонентів у $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$.

Для встановлення можливих незворотних втрат Y, La, Ba і Cu у зразках купратів $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ після декількох циклів дослідження (5–10 вимірювань маси) проводили контроль маси зразків при $t = 900^\circ\text{C}$ і $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па. Отримані дані показують відсутність втрат Y, La, Ba і Cu і підтверджують, що єдиним летючим компонентом у вказаному діапазоні T і P_{O_2} є кисень.

Таким чином, обґрунтовано доцільність використання методу гравіметричного аналізу для дослідження кисневої стехіометрії Барій-Лантан-Ітрій купратів і відпрацьовано методику гравіметричних досліджень.

На основі гравіметричних експериментів встановлено відсутність втрат Y, La, Ba і Cu на протязі всього циклу досліджень, визначена залежність маси зразків у діапазоні $200 < t < 950^\circ\text{C}$ і $10^3 < P_{O_2} < 10^5$ Па, визначена область однофазної залежності маси від T і P_{O_2} .

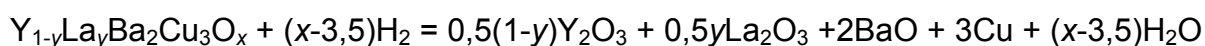
Визначення абсолютного вмісту Оксигену проводили методом відновлення зразків в атмосфері водню при високих температурах, а також методом хімічного аналізу зразків, які були загартовані після досягнення рівноваги при заданих T і P_{O_2} .

Вибір умов відновлення проводили на підставі серії експериментів, в яких змінювалась температура від 200 до 950°C . Всі експерименти проводили за схемою: нагрівання до температури відновлення на повітрі, витримка до

досягнення рівноважного значення маси зразка, промивка реактора азотом, подача водню і охолодження в атмосфері водню. За даними серії експериментів було встановлено, що кількісне визначення Оксигену у купратах $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ є можливим в області температур 830–930°C.

Нижня межа цієї області обумовлена можливістю додаткової зміни маси зразка внаслідок взаємодії BaO або La_2O_3 з водяною парою. Верхня межа пов'язана з плавленням зразків при $t > 930^\circ C$ і, як результат, вкрай повільною кінетикою і труднощами досягнення кількісно повного відновлення купрату барію-лантану-ітрію. На основі цих даних нами була вибрана температура 870°C для проведення відновлення у водні з метою кількісного визначення абсолютного вмісту Оксигену.

У відповідності з даними РФА відновлення $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ перебігає за рівнянням реакції:



Враховуючи, що оксиди Y , La і Ba з високою точністю можна вважати стехіометричними сполуками постійного складу [8, 9], розрахунок відносного вмісту Оксигену в $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ при $t=870^\circ C$ і $P_{O_2}=2,1 \cdot 10^4$ Па проводили за формулою:

$$X' = 3,5 + \frac{\Delta m}{m_2} \cdot \sum_1^n (v_i \cdot M_i) / M(O)$$

де M_i — молярні маси Y_2O_3 , La_2O_3 , BaO і Cu ($i = 1,2,3,4$); v_i — стехіометричні коефіцієнти Y_2O_3 , La_2O_3 , BaO і Cu у рівнянні реакції; $M(O)$ — молярна маса атомів Оксигену, г/моль; $\Delta m = (m_1 - m_2)$; m_1 — рівноважне значення маси зразка при $t = 870^\circ C$ на повітрі, г; m_2 — маса зразка при $t = 870^\circ C$ після повного відновлення у водні, г.

Результати серії експериментів за кількісним визначенням Оксигену у $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ представлено у Табл. 1.

Таблиця 1. Результати визначення абсолютного вмісту Оксигену у $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ при температурі 870°C і $P_{O_2}=2,1 \cdot 10^4$ Па

Хімічний склад купрату	Вміст Оксигену, X
$YBa_2Cu_3O_x$ [3]	$6,406 \pm 5,2 \cdot 10^{-3}$
$Y_{0,75}La_{0,25}Ba_2Cu_3O_x$	$6,433 \pm 6,4 \cdot 10^{-3}$
$Y_{0,5}La_{0,5}Ba_2Cu_3O_x$	$6,448 \pm 7,8 \cdot 10^{-3}$
$Y_{0,25}La_{0,75}Ba_2Cu_3O_x$	$6,460 \pm 3,6 \cdot 10^{-3}$
$LaBa_2Cu_3O_x$ [4]	$6,462 \pm 4,4 \cdot 10^{-3}$

Гравіметричні дані по залежності маси зразків від T і P_{O_2} разом із даними по абсолютному вмісту Оксигену при $t = 870^\circ C$ на повітрі (табл.1) дозволили провести розрахунки вмісту Оксигену у всьому інтервалі зміни t (200-950°C) і P_{O_2} ($10^3 - 10^5$ Па). Розрахунки вмісту Оксигену проводили за формулою:

$$X = X' + M_{123} \cdot \Delta m / [m_1 \cdot M(O)],$$

де X' — знайдений (табл.1) вміст Оксигену при $t = 870^\circ C$ і $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па; M_{123} — молярна маса $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x'$ при $X = X'$; $\Delta m = (m - m_1)$; m_1 — рівноважне

значення маси зразка при $t = 870^\circ\text{C}$ і $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па; m — маса зразка при інших значеннях T і P_{O_2} .

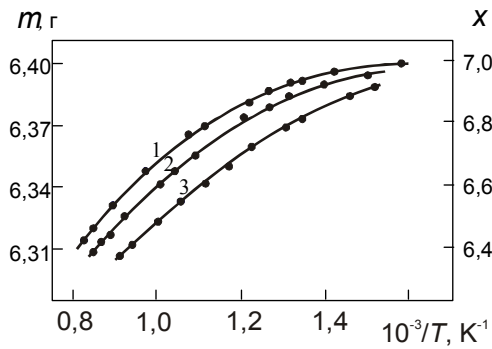


Рис. 1. Ізобаричні залежності вмісту Оксигену в $\text{Y}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ від оберненої температури: 1 — $P_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^5$ Па; 2 — $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па; 3 — $P_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^3$ Па

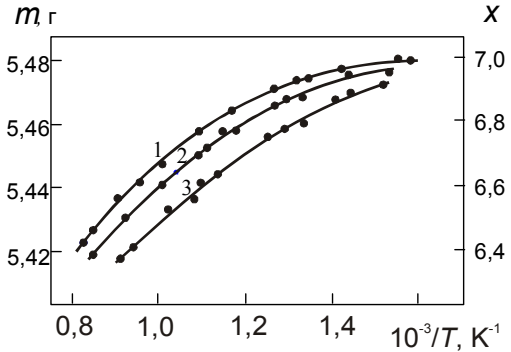


Рис. 2. Ізобаричні залежності вмісту Оксигену в $\text{Y}_{0,50}\text{La}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ від оберненої температури: 1 — $P_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^5$ Па; 2 — $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па; 3 — $P_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^3$ Па

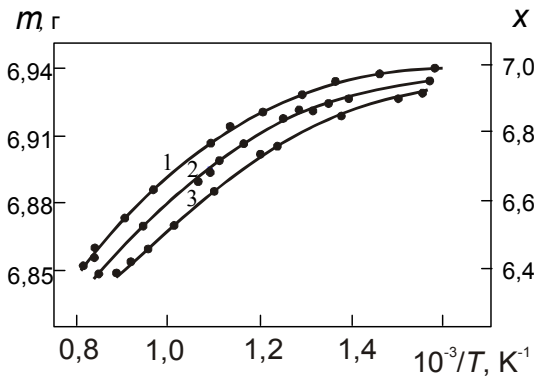


Рис. 3. Ізобаричні залежності вмісту Оксигену в $\text{Y}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ від оберненої температури: 1 — $P_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^5$ Па; 2 — $P_{\text{O}_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па; 3 — $P_{\text{O}_2} = 1,0 \cdot 10^3$ Па

Результати обробки гравіметричних даних показано у вигляді ізобаричних залежностей X від температури ($10^3/T$) на рис. 1–3.

Згідно з отриманими даними, склад максимально окиснених зразків практично не залежить від параметра вмісту Лантану у і дорівнює $X_{\text{max}} = 6,98$. У значно більшому ступені змінюється характер залежності вмісту Оксигену від температури при зміні вмісту Лантану у купратах барію-лантану-ітрію.

При збільшенні вмісту Лантану спостерігається більш слабка

залежність X від T . В області температур $700\text{--}950^\circ\text{C}$ вміст Оксигену у зразках більш багатих Лантаном більше. При зниженні температур нижче $650\text{--}600^\circ\text{C}$ вміст Оксигену вище в зразках збагачених Ітрієм. Таким чином, введення до структури 123 РЗЕ з великим йонним радіусом призводить до зменшення області гомогенності та збільшення вмісту Оксигену при тих же значеннях T і P_{O_2} , що узгоджується з результатами робіт [4–7].

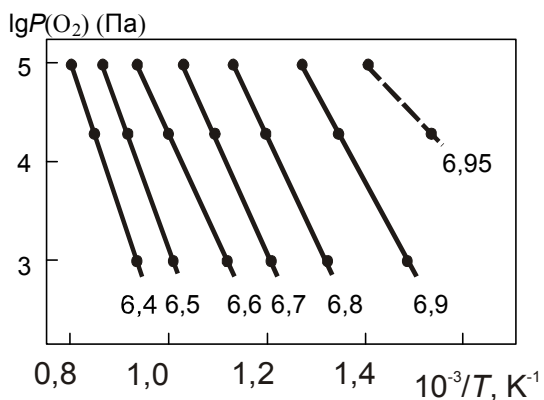


Рис. 4. $P_{\text{O}_2}\text{-}T$ фазова діаграма $\text{Y}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

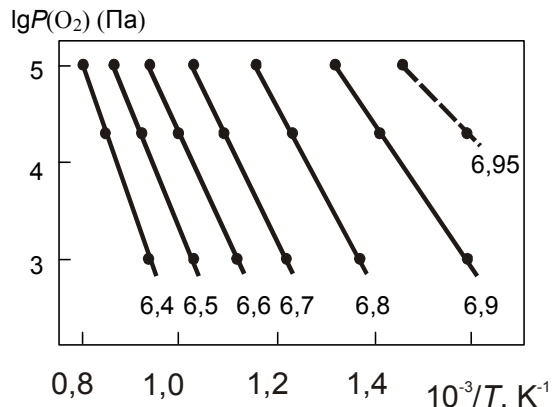


Рис. 5. $P_{\text{O}_2}\text{-}T$ фазова діаграма $\text{Y}_{0,50}\text{La}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

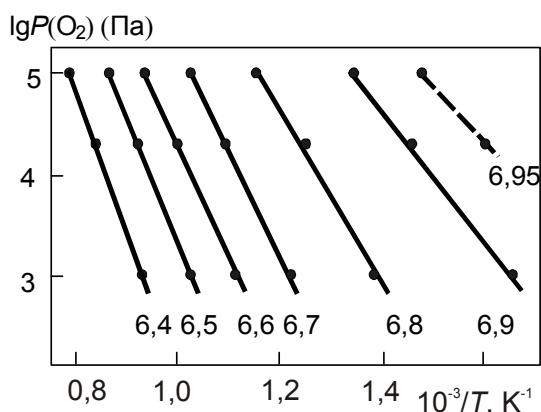


Рис. 6. P_{O_2} - T фазова діаграма $Y_{0,25}La_{0,75}Ba_2Cu_3O_x$

Результати гравіметричних досліджень узагальнені у вигляді T - P_{O_2} фазових діаграм (рис.4–6). Із наклону ізоконцентрат була розрахована парціальна ентальпія Оксигену (табл.2–6).

Таблиця 2. Результати розрахунків парціальної ентальпії Оксигену в $YBa_2Cu_3O_x$ [3]

X	$-\Delta H_0$, кДж/моль	X	$-\Delta H_0$, кДж/моль
6,3	$109,0 \pm 3,3$	6,7	$92,3 \pm 1,2$
6,4	$98,5 \pm 3,4$	6,8	$90,0 \pm 1,5$
6,5	$94,9 \pm 0,3$	6,9	$65,4 \pm 2,9$
6,6	$95,5 \pm 1,8$	6,95	$47,9 \pm 2,7$

Таблиця 3. Результати розрахунків парціальної ентальпії Оксигену в $Y_{0,75}La_{0,25}Ba_2Cu_3O_x$

X	$-\Delta H_0$, кДж/моль	X	$-\Delta H_0$, кДж/моль
6,4	$146,1 \pm 2,3$	6,8	$96,3 \pm 1,8$
6,5	$128,7 \pm 3,9$	6,9	$80,6 \pm 3,9$
6,6	$101,3 \pm 1,5$	6,95	$48,9 \pm 0,4$
6,7	$101,6 \pm 4,3$		

Таблиця 4. Результати розрахунків парціальної ентальпії Оксигену $Y_{0,5}La_{0,5}Ba_2Cu_3O_x$

X	$-\Delta H_0$, кДж/моль	X	$-\Delta H_0$, кДж/моль
6,4	$134,8 \pm 3,7$	6,8	$87,8 \pm 3,1$
6,5	$112,2 \pm 0,9$	6,9	$69,4 \pm 0,4$
6,6	$101,6 \pm 4,3$	6,95	$48,9 \pm 0,4$
6,7	$96,3 \pm 1,8$		

Таблиця 5. Результати розрахунків парціальної ентальпії Оксигену в $Y_{0,25}La_{0,75}Ba_2Cu_3O_x$

X	$-\Delta H_0$, кДж/моль	X	$-\Delta H_0$, кДж/моль
6,4	$121,9 \pm 2,9$	6,8	$78,8 \pm 3,6$
6,5	$111,3 \pm 2,5$	6,9	$64,3 \pm 1,9$
6,6	$96,5 \pm 2,9$	6,95	$50,3 \pm 0,3$
6,7	$95,9 \pm 0,5$		

Таблиця 6. Результати розрахунків парціальної ентальпії Оксигену в $LaBa_2Cu_3O_x$ [4]

X	$-\Delta H_0$, кДж/моль	X	$-\Delta H_0$, кДж/моль
6,5	$119,3 \pm 2,4$	6,9	$51,9 \pm 2,2$
6,6	$95,7 \pm 3,7$	6,95	$34,2 \pm 3,8$
6,7	$86,9 \pm 4,2$		
6,8	$86,1 \pm 3,6$		

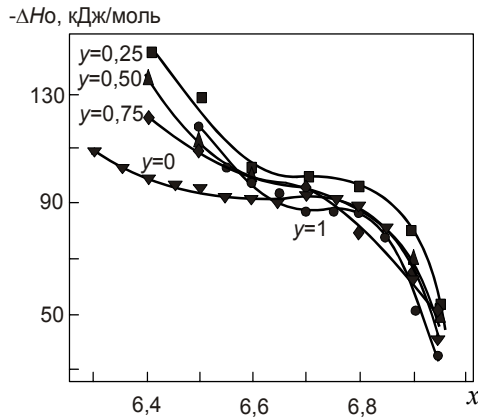


Рис. 7. Залежність парціальної ентальпії Оксигену від вмісту Оксигену в $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$

структурні параметри. За даними РФА дослідженні зразки не містили значних кількостей домішкових фаз. Зразки збагачені Лантаном ($y \geq 0,5$) містили 2–3% $BaCuO_2$.

Штрих-дифрактограми зразків для досліджень, які було отримано окисненням при $T = 350\text{--}400^\circ\text{C}$ та $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4$ Па приведено на рис. 8.

Відповідно до приведених штрих-дифрактограм, всі досліджені купрати мають ромбічну структуру (дублети рефлексів 200 та 020). Збільшення вмісту Ітрію в $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ призводить до збільшення ступеня ромбічного спотворення елементарної комірки. Результати розрахунків параметрів елементарної комірки максимально окиснених купратів $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($X = 6,98$) приведено в табл. 7.

Ряд авторів відзначає, що в системі $Y_{1-y}La_yBa_3Cu_6O_x$ зразки з більш високим вмістом Лантану ($y > 0,6$) мають тетрагональну структуру. Вірогідною причиною цього може бути розупорядкування у підрешітці $Y(La)\text{--}Ba$, яке призводить до утворення твердих розчинів фаз зі структурою 123 та 336 і супроводжується утворенням фази $BaCuO_2$. Утворення твердих розчинів зразків з структурою 123 та 336 протікає за рівнянням реакції:



Зміщення складу твердого розчину в бік фази 336 зменшує ступінь ромбічного спотворення і призводить до утворення тетраганальної структури. Отже, можна визначити, що збільшення вмісту Лантану в $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ супроводжується зменшенням ромбічного спотворення і збільшенням об'єму елементарної комірки.

На основі проведених досліджень, таким чином, встановлено, що введення до структури $YBa_2Cu_3O_x$ Лантану призводить до зменшення області гомогенності і до збільшення вмісту Оксигену у $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ при рівних значеннях T і P_{O_2} .

На рис.7 показано залежності ΔH_0 від вмісту Оксигену для купратів складу $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$. Загальний характер залежності ΔH_0 від X є ідентичним для всіх зразків. При значеннях $X \geq 6,6$ величина ΔH_0 слабо залежить від вмісту Лантану в $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ (довірчі інтервали для ΔH_0 близьких за складом фаз перекриваються; табл. 2–6). При зменшенні вмісту Оксигену нижче $X = 6,6$ величина ΔH_0 вище для зразків збагачених Лантаном.

Для твердих розчинів $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ ($y = 0,25; 0,50; 0,75$) з максимальним вмістом Оксигену ($X = 6,98 \pm 0,02$) було проведено дослідження впливу вмісту Лантану на

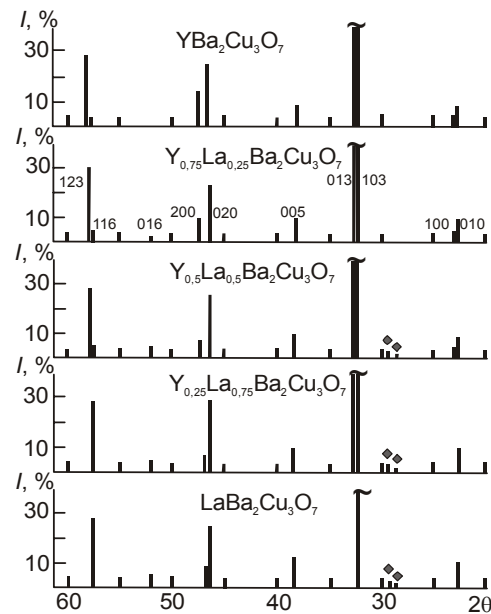


Рис.8. Штрих-дифрактограми зразків $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_7$. \diamond — $BaCuO_2$

Таблиця 7. Параметри елементарних комірок купратів $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_7$

y	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
1	3,895	3,931	11,79	180,58
0,75	3,887	3,933	11,79	180,27
0,5	3,864	3,930	11,80	179,20
0,25	3,852	3,924	11,82	178,60
0	3,839	3,909	11,82	177,51

Рентгенівські дослідження свідчать, що збільшення вмісту Лантану в $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$ супроводжується зменшенням ромбічного спотворення та збільшенням об'єму елементарної комірки. За даними гравіметричних досліджень побудовано P_{O_2} - T фазові діаграми і проведено розрахунки парціальної ентальпії Оксигену купратів складу $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$, де $y = 0,25; 0,50; 0,75$. Отримані дані складають фізико-хімічну базу для оптимізації технології отримання купратів барію-ітрію-лантану.

Література

1. Wu H.K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure // J.Phys.Rev. Lett., 1987. — V. 58. — N 9. — P. 908–909.
2. Kishio K., Shimoyama J., Hasegawa T. et al. Determination of oxygen nonstoichiometry in a high-Tc superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Jap. J. Appl. Phys., 1987. — V. 26. — N 7. — P. L1228–L1230.
3. Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Удодов И.А., Гусакова Л.Г., Климов В.В. $p(O_2)$ - T -Фазовая диаграмма купрата бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ // Докл. АН УССР, Сер.Б, 1988. — № 3. — С. 59–62.
4. Приседский В.В., Удодов И.А. $p(O_2)$ - T -Фазовый разрез диаграммы купрата бария-лантана $LaBa_2Cu_3O_x$ // Украинский химический журнал, 2002. — Т. 68. — № 2. — С. 98–101.
5. Liang R. and Takamura T. Oxygen content and phase diagram of the high -Tc superconductor $Ba_2ErCu_3O_y$ // Jap.J. Appl. Phys., 1988. — V. 27. — № 7. — P. 1277–1280.
6. Nakabayashi Y., Kubo Y., Manako T. et al. The orthorhombic - tetragonal phase transformation and oxygen deficiency in $LaBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Jap. J. Appl. Phys., 1988. — V. 27. — № 1. — P. L64–L66.
7. Грабой Н.Э., Путляев В.Н. Кислородная стехиометрия высокотемпературных сверхпроводников // ЖВХО им. Д.Н.Менделеева, 1989. — Вып. 34. — № 4. — С. 473–480.
8. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. — М.: Изд-во МГУ, 1974. — 287 с.
9. Ковтуненко П.В., Хариф Я.Л. Нестехиометрия окислов щелочноземельных металлов // Успехи химии, 1979. — Т. 47. — Вып. 3. — С. 448–480.

© Приседський В.В., Удодов І.О., Мнускіна І.В., Іваненко Д.І., 2009

Рецензент к.х.н., доцент ДонНТУ Волкова Е.І.

УДК 541.621.3

Зайцева В. В., Тюрина Т. Г. (ИнФОУ НАНУ)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СТИРОЛА

Методом АМ1 рассчитаны семь наиболее вероятных конфигураций комплексов, из которых пять относятся к стиролу с малеиновым ангидридом и два — к стиролу с акрилонитрилом. Найденные изменения энергетических и электронных параметров, смещение расчетных ИК полос поглощения указывают на то, что эти комплексы могут реально существовать в газовой фазе. Теплота их образования ($-\Delta H$), составляющая 0,29–1,46 ккал/моль, пропорциональна сумме вкладов электростатической и резонансной энергии, а также векторной разности дипольных моментов комплекса и исходной молекулы акцептора. По распределению общих молекулярных орбиталей выявлены π - π - (I, II), $C-H \cdots \pi$ - (III, IV), $C-H \cdots O$ - (VII) и