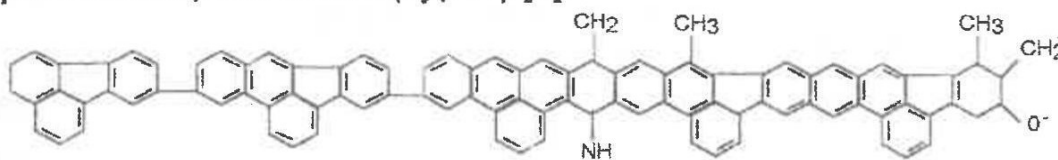


Нүүрсний макромолекулыг ЭПР спектрийн аргаар судалсан нь

Г.Шилагарди	Л.Дэмбэрэл
Р.Галбадрах	С.Эрдэнэбат
Х.Цоохүү	Ц.Тэмүүжин

Орчин үеийн онолоор нүүрсний органик масс ароматик ба альфатик хэмээх хоёр үндсэн хэсгээс тогтоно. Ароматик хэсгүүд голцуу өөр хоорондоо нягтран байрласан бензолын цагирагууд байх ба тэдгээрийг хооронд нь альфатик хэсгүүд холбож өгнө. Альфатик хэсгийн тоонд бензолын цагирагуудыг холбогч - S, - N, - NH, - CH₃, - COOH, - OH, - OCH₃ гэх мэтийн элдэв төрлийн функционал бүлгүүд орно. Нүүрсэн доторх нүүрстөрөгчийн хэмжээ ихсэх тутам ароматик хэсгээр баяжиж, альфатик хэсгийн хэмжээ буурна. Одоо үзэж байгаагаар дээд зэргийн сайн чанартай антрацитын химийн томъёо дараах хэлбэртэй байна (зур .1) [1].

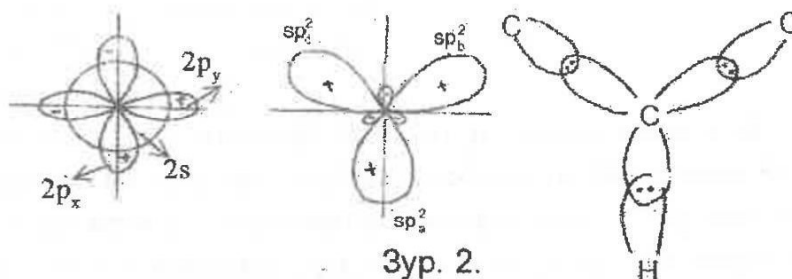


Зур .1. Хагас антрацит C₁₀₁H₅₂N₂O

Газрын гүнд байгаа нүүрс температур ба даралтын нөлөөгөөр хугацаа улирах тусам органик биш бодисоо алдаж, нүүрстөрөгчөөр баяжиж альфатик хэсэг нь цөөрч, ароматик хэсэг нь олширсоор эцэстээ графит болон хувирна. Графит өөр хоорондоо π-электроны босоо химийн холбоосоор холбогдсон зургаан талт бензолын цагирагуудаас тогтсон давхарласан хавтгай үенүүдийг үүсгэнэ. Нүүрс цахилгааныг муу дамжуулдаг бол графит тун сайн дамжуулагч юм. Энэ чанар графитын молекулын оронт торын хавтгайд перпендикуляр байрласан π-орбиталь дээр орших электронтой холбоотой. Үүнийг тайлбарлахын тулд бензолын бүтцийг авч үзье. Бензолын химийн томъёо C₆H₆ болно. Нүүрстөрөгчийн атомын валентын электрон бүрхүүлийн конфигураци 2s²2p² байна. Бензолын молекулыг бүтээхдээ нүүрстөрөгч өөрийнхөө 2s, 2p_x, 2p_y электрон орбиталийг ашиглан өөр хоорондоо 120°-ын өнцөг үүсгэн нэг хавтгай дээр орших гурван sp²

гибрид орбиталийг үүсгэнэ.

Бензолын нүүрстөрөгчийн атом бүхнийг тойрон буй болох эдгээр гурван sp^2 орбиталийн хоёр нь зэргэлдээх нүүрстөрөгчийн атомтай σ -холбоос үүсгэх ба үлдсэн нэг нь устөрөгчийн атомтай холбогдоход ашиглагдана (зур. 2).



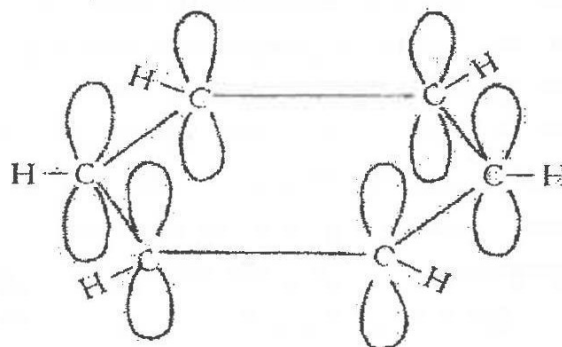
Эдгээр sp^2 гибрид орбиталийн долгионы функцийг бичвэл доорх хэлбэртэй байна:

$$\psi(sp_a^2) = \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s + \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} p_x,$$

$$\psi(sp_b^2) = \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s - \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}} p_x + \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_y,$$

$$\psi(sp_c^2) = \left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}} s - \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} p_y.$$

Нүүрстөрөгчийн атом бүрээс бензолын цагирагын орших хавтгайд перпендикуляр $2p_z$ орбиталь үлдэнэ. Түүнийг π -орбиталь хэмээн нэрлэдэг (зур.3).



Зур. 3.

Хюккелийн дөхөлтөд атомын ийм π -орбиталуудыг нэмэх замаар зургаан молекуляр орбиталийг гаргаж авдаг. Бензолын молекул орбиталийн долгионы функцийг бичвэл:

$$\psi(\pi_1^{\text{хон}}) = \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}} (z_a + z_b + z_c + z_d + z_e + z_f),$$

$$\psi(\pi_3^{\text{yn}}) = \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} (z_a - z_b + z_c - z_d + z_e - z_f),$$

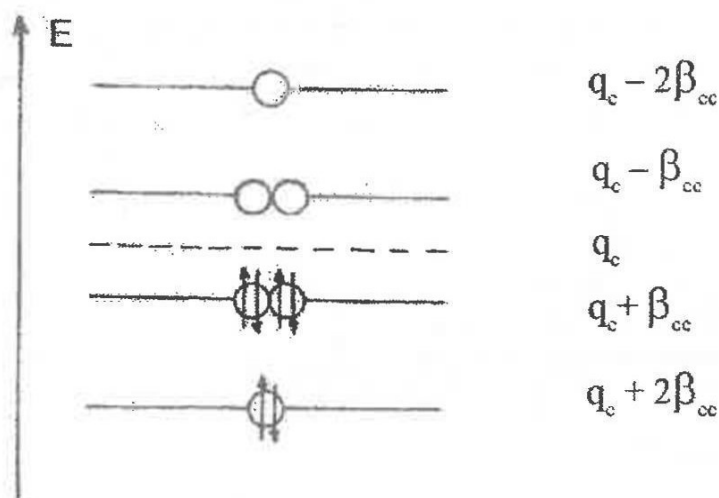
$$\psi(\pi_2^{\text{yn}}) = \left(\frac{1}{12}\right)^{\frac{1}{2}} (2z_a + z_b - z_c - 2z_d - z_e + z_f),$$

$$\psi(\pi_3^{\text{хон}}) = \left(\frac{1}{2}\right) (z_a + z_b - z_e - z_f),$$

$$\psi(\pi_1^{\text{хон}}) = \left(\frac{1}{12}\right)^{\frac{1}{2}} (2z_a - z_b - z_c + 2z_d - z_e - z_f),$$

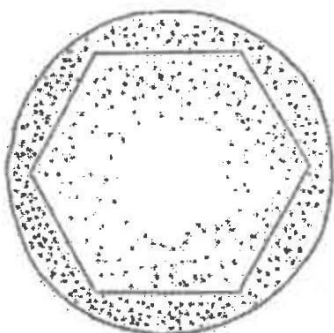
$$\psi(\pi_1^{\text{хон}}) = \left(\frac{1}{2}\right) (z_a - z_b + z_d - z_e),$$

Дээр дурьдсан молекул орбиталийн энергийн төвшнийг зурж π -электронуудыг байрлуулбал:



Эдгээр молекул орбиталийн электрон үүл бүх атомаар тархан байрлана. Иймээс графит π -электроныхоо ачаар цахилгааныг сайн дамжуулна. Бензолын цагираг бүр 30 валентын электронтой, эдгээрийн 24 нь бензолын зургаан нүүрстөрөгчийн атом ба харгалзах устөрөгчийн атомтайгаа π -холбоос үүсгэхэд зарцуулагдана. Үлдсэн

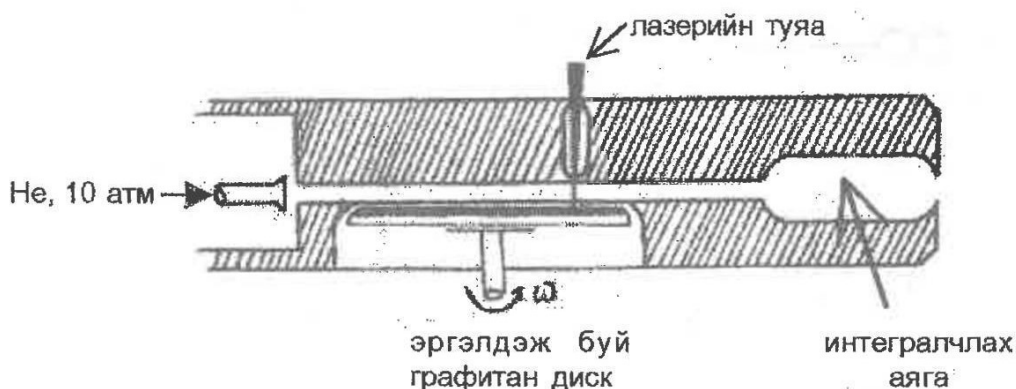
6 электрон атомын π орбиталиас үүсэх молекуляр орбиталиудаар тархан байрлана. Гэхдээ энд хослоогүй электрон байхгүй тул бензол бүхэлдээ парасоронзон биш юм (зур. 4) [2].



Зур. 4.

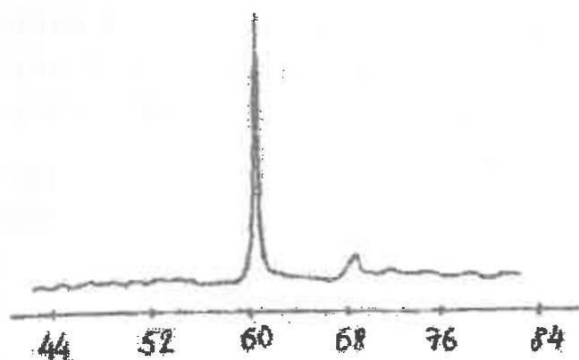
Графитийг хүчтэй лазерийн туяагаар шарж ууршуулан гаргаж авсан үнс дотор бензолын цагирагуудаас тогтсон атомын торон хавтгайнууд байдаг. Учир нь бензолын доторх нүүрстөрөгчийн атомуудыг холбосон σ -холбоос маш бат бөх бөгөөд харин атомын хавтгайнуудыг холбосон π -электронуудын холбоос харьцангуй хэврэг тул их температурын үйлчлэлээр графитийн атомын хавтгайнууд салж үнс үүсэх

процесст оролцоно. Эдгээр зургаан өнцөгт хавтгайн хажуугаар таван өнцөгт үүсгэж чадах тасархай холбоос байвал атомын хавтгайнууд эвхэрч гурван хэмжээст битүү олон өнцөгт үүсгэх боломжтой. 1985 онд Г.Крото нүүрстөрөгчийн уур конденсацлахдаа огтлогдсон икосаэдр хэлбэртэй, 60 атом агуулсан макромолекул үүсгэхийг туршлагаар баталжээ [3]. Энэ молекулаа бакминстерфуллерен гэж нэрлэжээ. Хүчтэй лазерийн импульсэн туяаг ($w=30\div40$ мЖ, $\lambda=532$ нм, $\tau=5$ нс) эргэлдэж буй графитан зээрэнцэг дээр тусгахад үүсэх бал чулууны уурыг 10 атм. даралттай гелийгээр үлээлгэж интегралчлах аяганд адиабатаар тэлүүлнэ. Тэлэхдээ хөрсөн уур конденсацлаж хар өнгөтэй хөө маягийн үнс үүсгэнэ. Төхөөргийн бүдүүвчийг зур. 5 дээр үзүүлэв.



Зур. 5.

Ингэж гаргасан үнсийг масс-спектрометрийн аргаар шинжлэхэд масс-спектрограмм дээр C_{60} молекулд харгалзах масс дээр хурц максимум үүсжээ (зур. 6).



Зур. 6

Лазерийн туяаг тусгахад үүсэх нүүрсний уур голцуу хажуугаараа тасархай холбоост графитийн атомын хавтгайнууд байна. Зургаан өнцөгт бензолын хавтгайнуудаас тогтсон энэ нүүрсний уур гурван хэмжээст бүтэц үүсгэн битүүрэхгүй. Харин атомын хавтгайн тасархай холбоосууд нийлж таван өнцөгтийг үүсгэвэл битүүрсэн

олон талст үүсч болно. Эйлерийн теоремаар $n \geq 24$ тэгш тоот орой бүхий битүү олон талст 12 ширхэг таван өнцөгт, $(n-20)/2$ ширхэг зургаан өнцөгтөөс тогтоно [4].

Бакминстерфуллерен нь битүүрсэн олон талст учир химийн идэвхгүй. Бензолын π -электроны түүний гадаргуугаар электрон үүл маягтай тархан байрлана. Ийм молекулуудын нэг загварыг зур. 7 дээр үзүүлэв.

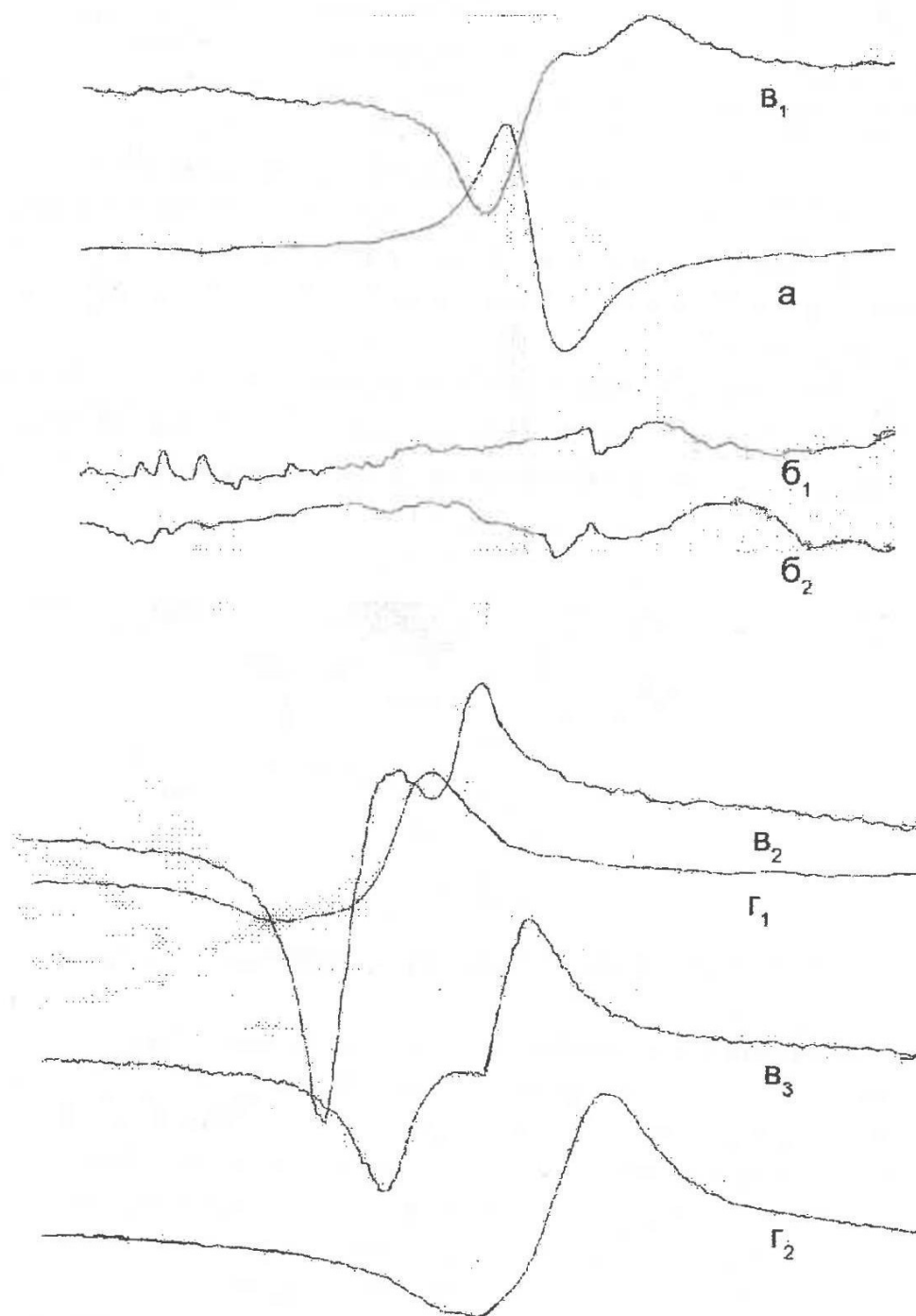


Зур. 7.

Эдүгээ C_{60} -ийн 12500 орчим загвар байгаа бөгөөд тус бүрдээ өөрийн гэсэн онцлог шинж чанартай.

Фуллерен 13.6 эВ-ээс их энерги залгивал диссоциацилах процессоос хэлбэлзэх процесс давамгайлж илүүдэл энергээ цацруулдгийг Х.В.Крото ажиглажээ [5]. Энэ цацруулж байгаа энергийг радиоспектрометрээр инфра улаан туяаны мужид бүртгэдэг. 1992 онд В.Кречмер болон К.Хафман нарын ажиглалтаар нүүрсэн нумнаас үүсэх тоосон дотор C_{60} молекул 0.5% орчим гарцтай байжээ. Хожим хийсэн Г.Крото нарын судалгаанаас үзвэл C_{60} нь азот, хлор, цезий гэх мэт элементтэй харилцан үйлчлэлцэхээс гадна зарим бодис уг молекулын дотор хөндийд орох тохиолдол мөн байдаг байна [6].

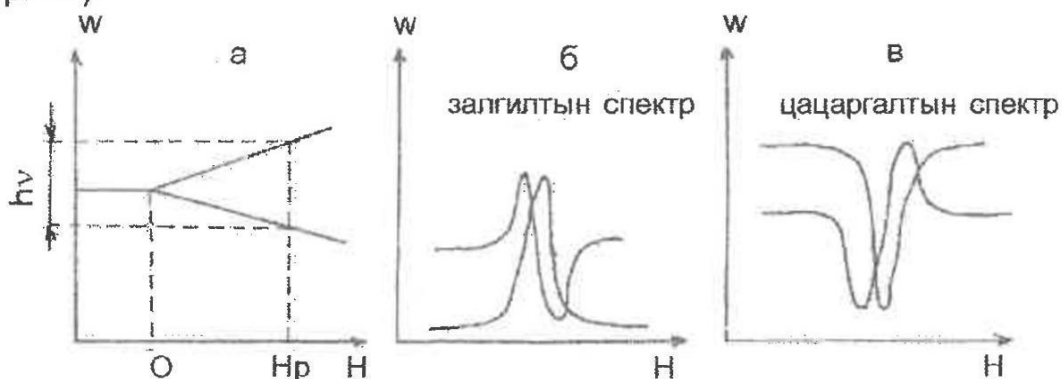
Бид нүүрсний макромолекулыг ажиглахын тулд хэт цэвэр графитан электродын хооронд цахилгаан нум үүсгэж, өндөр температурт нүүрсийг ууршуулав. Агаарт энэ тоосонцор конденсацлахад үүсэх үнсний ЭПР спектрийг хэмжихэд үнсний спектр ердийн нүүрс ба цэвэр графитийнхаас эрс өөр байв (Зур. 8).



Зур. 8.

Нүүрсний спектрограмм "а"-ямар ч бүтэцгүй ердийн спектр шугам байлаа. Графитаас авсан спектр b_1, b_2 дээр ямар нэгэн спектр шугам ажиглагдаагүй зөвхөн фонийн түвшин, шуугиан харагдаж байв. Харин электродууд шатахад үүссэн үнснээс авсан спектрограмм v_1, v_2, v_3 дээр дундаа бүтэцтэй фаз нь эргэсэн нэгэн спектр шугам ажиглагдаж байв. Спектрограмм v_1, v_2, v_3 -ын дунд талд ажиглагдах бүтэц юутай холбоотойг тодруулахын тулд 7000°C хүртэл халаад хөрсөн электродын хэлтэрхийгээс спектр авч үзэхэд фаз нь эргэсэн симметр биш спектр r_1, r_2 гарав. Ингэхлээр спектр шугамын дунд талын бүтэц нүүрсэн электрод маш их халснаас болж түүн дотор үүссэн элдэв радикалаас үүссэн спектр болох нь нотлогдож байна.

Бид фаз нь эргэсэн ЭПР спектрограмм болгоныг нүүрсний макромолекултай холбоотой болов уу гэж үзэж байна. Үүнийг тайлбарлахын тулд ЭПР спектр хэрхэн үүсдэг зарчмыг авч үзье. ЭПР спектр шугам хослоогүй электроны энергийн төвшин задарснаас үүсдэг (зур. 9а). Хэрэв гаднаас өндөр давтамжтай $E=h\nu$ энергитэй радио долгионы мужийн цахилгаан соронзон орноор үйлчлүүлбэл $h\nu$ энерги соронзон оронд салсан энергийн төвшингийн хоорондох зайтай тэнцэхэд резонансаар залгилт явагдана (зур. 9б). Хэрэв манай систем $h\nu$ энерги залгиад үүний дүнд хэлбэлзэлд орж, залгисан хэмжээнийхээ энергийг буцааж цацруулбал ЭПР спектр шугамын фаз эргэх ёстой (зур. 9в).



Зур. 9.

Лймээс бид нүүрсэн электрод ууршихад үүссэн үнс конденсацлахдаа C_{60} молекул үүсгэсэн бөгөөд тэр нь энерги залгихдаа хэлбэлзэлд орж, үнийхээ хамт залгисан энергээ буцааж цацруулдаг гэж үзэж байна. Үүлийн үед C_{60} -ийг ЭПР спектрометрээр өргөн судалж буй бөгөөд нэ макромолекул бүхий дээжийн ЭПР спектр шугамын фаз үргэлж ргэдэгийг баттай нотолжээ [6].

Резюме

Получены ЭПР-спектры продуктов горения дуги постоянного тока между сверхчистыми графитовыми электродами. По сравнению с обычными ЭПР-спектрами углей, золы графита дают ЭПР-спектры с фазовым переворачиванием. Данный фазовый переворот связывается с резонансным переизлучением электромагнитной энергии из полостей шарообразных макромолекул C_{60} , образованных свертыванием в трехмерную структуру атомных плоскостей графита.

Ашигласан ном, эрдэм шинжилгээний өгүүллэгүүд

1. Каменова А.М. и др. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых М, Химия-1990
2. Грей .Г. Электроны и химическая связь М., 1967
3. Kroto.H.W. et al.Nature (London) 318; 162 (1987)
4. Euler.L. Novi corumentarii academie Petropolitanae 4; 109; (1752/3); (1758)
5. Kroto.H.W. Nature (London) 329; 529 (1987)
6. Kroto.H.W. Trans. Chem. Soc. Rev. 11; 405 (1982)