

О КОЛИЧЕСТВЕ АМОРФНЫХ ФАЗ У *n*-БУТАНОЛА

© 2003 г. Б. В. Большаков, А. Г. Джонсон

Представлено академиком Ю.Д. Цветковым 02.07.2003 г.

Поступило 17.07.2003 г.

В последние годы большое внимание к себе привлекает феномен существования нескольких жидких или стеклообразных фаз одного вещества [1, 2]. По аналогии с термином полиморфизм для кристаллических тел был введен термин полиаморфизм для аморфных систем. В настоящее время известно лишь несколько систем, в которых экспериментально наблюдали явление полиаморфизма [2]. Исторически первым и наиболее известным примером является аморфная вода, где при высоких давлениях был найден переход из аморфной воды низкой плотности в аморфную воду высокой плотности [3]. В большинстве случаев явление полиаморфизма наблюдали у соединений, которые, как и вода, имеют трехмерную пространственную сетку связей. Наличие этой сетки, образование которой затруднено при высоких давлениях, является, по-видимому, существенным моментом в образовании второй, более плотной аморфной фазы этих веществ.

Совершенно неожиданным явилось сообщение [4] об обнаружении новой твердой, предположительно аморфной фазы при нормальном давлении в трифенилфосфите (ТФФ), молекулы которого связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами, не образующими жесткой трехмерной сетки. Оказалось, что если образец переохлажденной жидкости ТФФ подвергнуть отжигу в области температур несколько выше T_g , то за время порядка 1 ч он твердеет, образуя новую, более плотную фазу, на рентгенограммах которой отсутствуют брэгговские пики. В последующие годы было опубликовано более десятка работ (см. ссылки в [5]), посвященных изучению этой фазы ТФФ. Однако, несмотря на предпринятые усилия, однозначно установить, является ли эта фаза аморфной, до сих пор не удалось. В настоящее время ТФФ – это, по-видимому, единственный пример, когда для вещества, не имеющего жесткой трех-

мерной сетки связей, предполагается существование второй аморфной фазы.

Здесь мы сообщаем об обнаружении новой твердой, по-видимому, аморфной фазы *n*-бутанола. В работе использовали продажный *n*-бутанол марки “чда”, который подвергали дополнительной очистке. Для осушки *n*-бутанол кипятили над окисью кальция, после чего подвергали фракционной перегонке, отбирая среднюю фракцию. Образцы представляли собой навески вещества массой 100–500 мг в стеклянных ампулах с внутренним диаметром 4 мм. Температура плавления кристаллического *n*-бутанола равна 183.4 К [6], температура стеклования 118 К [7]. Эти характеристики были проверены для использованного в работе *n*-бутанола. Полученные значения находятся в полном согласии с литературными данными.

Мы обнаружили, что, если образец *n*-бутанола выдерживать при фиксированной температуре в диапазоне 130–160 К, переохлажденная жидкость постепенно твердеет, образуя либо белую, либо слегка опалесцирующую, прозрачную твердую фазу. Результат отжига не зависит от того, использован ли первоначально жидкий образец комнатной температуры или образец, застеклованный быстрым охлаждением в жидком азоте до 77 К. При низких температурах новая фаза устойчива. При повышении температуры образец новой фазы в районе 170 К становится жидким. О переходе в жидкое состояние судили с помощью стеклянной палочки, которую ставили на поверхность твердого образца. При переходе *n*-бутанола в жидкую фазу палочка самопроизвольно погружалась внутрь образца до дна ампулы. После этого в течение нескольких секунд всегда происходила кристаллизация *n*-бутанола и палочка оказывалась замороженной в образец. В отличие от затвердевания, на которое уходит более 1 ч времени, плавление при 170 К происходит немедленно. Величина 170 К не является точной температурой перехода. Это минимальная температура термостата, при которой наблюдалось описанное выше явление.

Образование твердой фазы при 140 К было изучено также кинетическим методом. Кинетика диффузионно- контролируемой реакции окисления свободных радикалов $R + O_2 \rightarrow RO_2$ в твердой

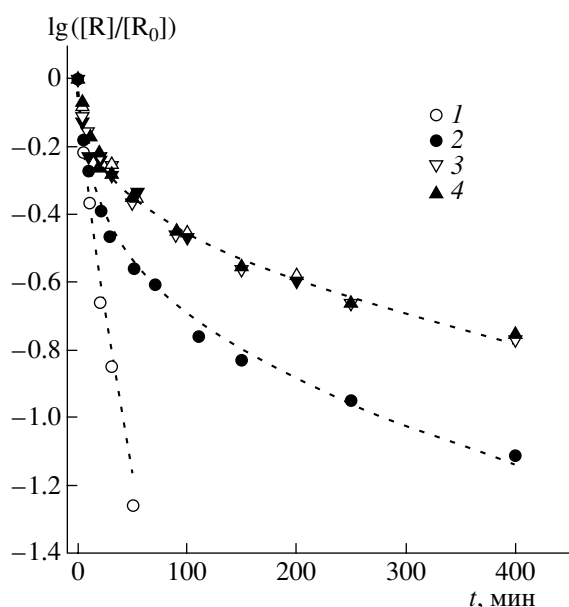
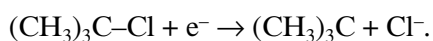


Рис. 1. Кинетика окисления трет.-бутильных радикалов кислородом в *n*-бутаноле при 98 К. Различные точки соответствуют различной длительности предварительного отжига образцов при 140 К.

фазе определяется структурой матрицы, по которой осуществляется диффузия молекул кислорода. Таким образом, по изменению кинетики можно судить об изменении структуры матрицы. На рис. 1 представлены кинетические кривые окисления свободных радикалов молекулярным кислородом трет.-бутильных радикалов в *n*-бутаноле при 98 К.

Трет.-бутильные радикалы в твердом *n*-бутаноле мы получали фотохимически при 77 К по реакции



Необходимые в реакции электроны получали двухквантовой фотоионизацией дифениламина (ДФА). Для осуществления этих реакций в жидкий *n*-бутанол предварительно добавляли хлористый трет.-бутил (БХ) в концентрации 0.14 моль/л. и ДФА в концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л. Мы не обнаружили какого-либо заметного влияния добавок ДФА и БХ в использованных концентрациях на исследуемые фазовые превращения *n*-бутанола. В то же время присутствие воды даже в следовых концентрациях делало процесс образования новой фазы неустойчивым. Концентрация кислорода во всех, представленных на рис. 1 случаях, одинакова и равна $5.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (концентрация радикалов $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Экспериментальные данные получены методом ЭПР. Более подробно методика измерения описана в [8].

Форма кинетических кривых описывается характерным для стеклообразной фазы [9] законом

дробной экспоненты. Различные кривые на рис. 1 соответствуют разным способам получения твердого *n*-бутанола: 1 образец, получен быстрый замораживанием в жидком азоте; 2 – образец, который перед генерацией радикалов был предварительно отожжен при температуре 140 К в течение 1 ч, после чего был быстро заморожен погружением в жидкий азот; 3, 4 – образцы, полученные таким же способом, однако время отжига при 140 К составляло 2 ч (3) и 3 ч (4). Как видно из рисунка, отжиг при 140 К приводит к существенному изменению кинетической кривой. Специально проведенными экспериментами по изучению зависимости кинетики окисления от концентрации кислорода установлено, что изменение кинетики, представленное на рисунке, не связано с уменьшением концентрации кислорода в процессе отжига при 140 К. Концентрация растворенного кислорода в образце в процессе такого отжига остается неизменной. Таким образом, данные, представленные на рисунке, показывают изменение структуры *n*-бутанола при 140 К по мере образования новой твердой фазы. Как видно из рисунка, для образования новой фазы при 140 К необходимо около двух часов.

Как показывают эксперименты, количество радикалов в новой фазе после облучения светом примерно равно количеству радикалов в *n*-бутанольном стекле, полученном быстрым замораживанием, и примерно равно количеству молекул ДФА в образце. Таким образом, весь ДФА принимает участие в реакции и все образованные электроны перехватываются молекулами БХ.

Для захвата всех электронов требуется достаточно большая концентрация молекул БХ в твердой спиртовой матрице. Для стеклообразного *n*-бутанола, полученного быстрым замораживанием, концентрация БХ равна своему жидкофазному значению. Используемая в работе концентрация 0.14 моль/л соответствует концу линейного участка и переходу на плато зависимости концентрации радикалов от концентрации БХ. Равенство концентраций радикалов в образцах, полученных быстрым замораживанием и полученных отжигом при 140 К, показывает, что в процессе отжига БХ не выделяется в отдельную фазу, а остается растворенным в новой твердой фазе *n*-бутанола.

Кристаллический *n*-бутанол ведет себя совершенно иначе. Облучение светом образцов, полученных кристаллизацией использованного в работе раствора, не приводит к образованию сколько-нибудь существенного количества радикалов. Облучение таких образцов быстрыми электронами при 77 К приводит к образованию спиртовых радикалов. При повышении температуры окисление радикалов не наблюдается вплоть до температуры плавления *n*-бутанола, вблизи которой

начинается термическая гибель этих радикалов без изменения их спектра ЭПР.

Таким образом, *n*-бутанол при температуре выше точки стеклования может переходить в твердое состояние, отличное по своим свойствам от ранее известных кристаллического и стеклообразного, полученного быстрым замораживанием. Поскольку молекулы веществ, растворенных в жидком *n*-бутаноле (БХ, ДФА, кислород), в процессе образования этого состояния включаются в его структуру без заметного выделения в отдельную фазу, оно является, по-видимому, аморфным. Мы надеемся, что дальнейшее изучение обнаруженного явления даст новые сведения о природе и явлении полиаморфизма в целом.

Работа поддержана грантом Министерства образования РФ по программе Университеты России УР.05.01.037

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Angell C.A.* // *Science*. 1995. V. 267. P. 1924–1935.
2. *Senker J., Rossler E.* // *Chem. Geol.* 2001. V. 174. P. 143–156.
3. *Mishima O., Calvert L.D., Whalley E.* // *Nature*. 1984. V. 310. P. 393–394.
4. *Ha A., Cohen I., Zhao X. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 1. P. 1–4.
5. *Senker J., Rossler E.* // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 7592–7595.
6. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton; N. Y.; L.; Tokyo: CRC Press, 1996–1997. P. 3–100.
7. *Faucher J.A., Koleske J.V.* // *Phys. Chem. Glasses*. 1966. V. 7. №6. P. 202–208.
8. *Большаков. Б.В., Королев В.В., Толкачев В.А.* // *ЖСХ*. 2001. Т. 42. №2. С.265–272.
9. *Tolkatchev V.A.* in: *Reactivity of Molecular Solids*. Wiley. 1999. P. 175–219.